

1914.

LIBRARY  
MICHIGAN STATE NORMAL  
COLLEGE

No. 24.

ANNALEN  
DER  
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 45. Heft 8.

DER GANZEN REIHE 350. BANDES 8. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1914.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.  
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.

(ausgegeben am 3. Dezember 1914.)

# Inhalt.

	Seite
1. Carl Ramsauer. Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge . . . . .	1121
2. H. du Bois und G. J. Elias. Zeemanceffekte benachbarter Spektrallinien . . . . .	1160
3. Ragnar Holm. Über die Bewegung eines Gases in Kapillaren und in von parallelen Ebenen begrenzten Kanälen . . . . .	1165
4. M. B. Wagner. Zur Theorie der Zustandsgleichungen . . . . .	1169
5. Emil Paulson. Gesetzmäßigkeiten im Bau des Lanthanspektrums . . . . .	1203
6. J. Rich. Ewald. Über den Einfluß der Länge des Windrohrs auf die Tonstärke und Tonhöhe einer Zungenpfeife . . . . .	1209
7. George Jaffé. Zur Theorie der Lichtabsorption in Metallen und Nichtleitern . . . . .	1217
8. S. J. Barnett. Eine Entgegnung auf die Arbeit des Herrn Fehrle: „Über unipolare Induktion“ . . . . .	1253
9. G. Wendt. Seriengesetze der Verbreiterung von Spektrallinien. (Hierzu Tafel V.) . . . . .	1257
Namenregister zum Jahrgang 1914 . . . . .	1265

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherberg 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuziehen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

## ASSISTENT

Zur Aushilfe für die Dauer des Krieges wird vom Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe ein **Laboratoriums- und Verwaltungsassistent** gesucht. Näheres durch die Direktion des Instituts.





# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 45.

1. *Über die  
lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung und  
ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge;  
von Carl Ramsauer.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Inhaltsübersicht: Kapitel I. Versuchsergebnisse. § 1. Die wahre Form der Geschwindigkeitsverteilungskurve. § 2. Die Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Schwingungszahl. § 3. Die Abhängigkeit des Geschwindigkeitsbereichs von der Schwingungszahl. § 4. Die Abhängigkeit der emittierten Menge von der Schwingungszahl. § 5. Speziell Verhalten der Kohle bei Bestrahlung. § 6. Versuche über Oberflächenkräfte. — Kapitel II. Rückschlüsse auf die Verteilung der inneren Geschwindigkeiten. — Zusammenfassung.

Den Anlaß zu den folgenden Untersuchungen gaben die Erfahrungen, welche ich bei dem Versuch, den lichtelektrischen Effekt als Reagenz auf das Vorhandensein äußerst kurzer Wellen zu benutzen<sup>1)</sup>), machen mußte. Meine Resultate ergaben, daß das vorliegende Material über die Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Wellenlänge durchaus nicht genügt, um die Extrapolation in ein unbekanntes Gebiet zu rechtfertigen, und die Durchsicht der gesamten Literatur zeigte mir, daß von bewiesenen Gesetzen auch in dem untersuchten Gebiet nicht die Rede sein konnte. Ich nahm daher diese Frage von neuem in Angriff und stellte mir im einzelnen die Aufgabe, die Verteilungskurve der äußeren Geschwindigkeit für Elektronen ein- und derselben eindeutig definierten Emissionsrichtung zu ermitteln und die Abhängigkeit ihres Verlaufs von der Wellenlänge für ein möglichst großes Intervall festzustellen.

1) Vgl. P. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelberger Akad. A. 31. p. 31 ff. 1910.

Die Voraussetzung für die Lösung dieser Aufgabe war die Ausarbeitung einer *direkten magnetischen Untersuchungsmethode* und die Einführung *genügend starken Funkenlichts* unter Beseitigung der von ihm ausgehenden elektromagnetischen Störungen. Über die methodischen Grundlagen der folgenden Versuche ist bereits berichtet worden.<sup>1)</sup>

Hier möchte ich nur noch einmal kurz auf die Hauptvorzüge dieser Untersuchungsmethode hinweisen:

1. Die Geschwindigkeitsverteilung wird *direkt* (magnetisch) aufgenommen.

2. Die Aufnahme erfolgt bei *eindeutig bestimmter Emissionsrichtung* der Elektronen.

3. Das *Spektralgebiet* reicht von den Schwellenwerten (Zink 363) bis  $186 \mu\mu$  herab, ohne den Eintritt von Intensitätsmangel.

4. Die *Freiheit* der Methodik von *Störungen* aller Art, auch solcher, die unbekannt geblieben sind, ist durch  $\epsilon/\mu$ -Bestimmungen (Mittelwert  $1,75 \cdot 10^7$  C.G.S., Extremwerte 1,69 bis  $1,81 \cdot 10^7$  C.G.S.) bewiesen.

Eine ausführliche Literaturübersicht, auch in bezug auf die Hauptgesichtspunkte dieser Arbeit, findet sich ebenfalls „Ann. I“.

#### Kapitel I. Versuchsergebnisse.

Das gesamte Versuchsmaterial besteht — abgesehen von solchen Versuchen, die zur Lösung einer speziellen Frage angestellt worden sind — aus den Versuchsreihen der Tab. I.

Wir besprechen jetzt in systematischer Reihenfolge die allgemeinen Beziehungen, die sich hieraus abstrahieren lassen. Die Kohle (VIII), welche eine Klasse für sich bildet, behandeln wir dabei in einem besonderen Paragraphen.

1) Vgl. die vorhergehende Veröffentl. des Verf. (im folgenden zitiert als „Ann. I“, sowie Heidelberger Akad. 1914 A. 19. — Über die im folgenden ausführlich dargestellten Versuche ist ebenfalls bereits ein Auszug in der Heidelberger Akad. 1914 A. 20 erschienen, welcher jedoch wegen seiner besseren graphischen Darstellungen mehrfach auch hier zur Ergänzung herangezogen werden kann (zitiert als „Ak.“).

Tabelle I.

Nr.	Be-strahltes Material	Wellen-bereich	Versuchsbedingungen	Zweck und Verwertung der Reihe
I	Zink	334—186	Schlitzbreite 1,85 mm	Lage der Maxima; mittlere Breiten
II	Zink	285—186	Schlitzbreite 0,50 mm	Einfluß der Schlitzbreite und der Elektronenreflexion
III	Zink	285—186	Schlitzbreite 0,70 mm mit Zwischenblende	wirkliche Form der Kurven; Lage d. Maxima; mittl. Breiten
IV	Gold	256—193	Schlitzbreite 1,85 mm (Kohle u. flüssige Luft)	Lage d. Maxima; mittl. Breiten; Einfluß des Vakuums
V	Gold	256—186	Schlitzbreite 1,85 mm	Lage der Maxima; mittlere Breiten
VI	Messing	280—186	Schlitzbreite 1,85 mm	Lage der Maxima; mittlere Breiten
VII	Messing	285—186	Schlitzbreite 1,85 mm	Nachprüfung der Lage der Maxima
VIII	Kohle	252—186	Schlitzbreite 1,85 mm	Lage der Maxima; mittlere Breiten

### § 1. Die wahre Form der Geschwindigkeitsverteilungskurve.

Nach „Ann. I“ sind die Kurven unter Nr. III ihrer Form nach als einwandfrei zu betrachten; die geringe „geometrische“ Korrektion, die noch an ihnen anzubringen wäre, liegt innerhalb der Versuchsfehler. In Fig. 1 sind diese Kurven dargestellt. Die  $\odot$  entsprechen den Versuchsdaten *nach* Anbringung der Korrektur für das falsche Licht. Die Größe dieser schon angebrachten Korrektur geht aus den  $\times \times$  hervor, welche die Elektronenmengen bei negativen magnetischen Feld bedeuten (Ann. I, Kap. II § 2). Die Kurve VI ist am Anfang und am Schluß der ganzen Reihe durchgemessen. Bei ihrer Steilheit gibt sie ein scharfes Reagenz auf eventuelle Geschwindigkeitsermüdung (Ann. I, Kap. III § 3); die Kontrollpunkte sind als große  $\odot$  eingetragen. Die Kurven stellen gemäß ihrer experimentellen Entstehung die Mengenverteilung nach linearen Geschwindigkeiten dar.

Für die Aufsuchung allgemeiner Beziehungen scheint es günstiger, die Mengenverteilung auf die *Quadrat* der Geschwindigkeit, d. h. auf *Volt*-Geschwindigkeit zu beziehen. Hierfür spricht die Gestalt der Kurven, welche deutlich einen

steileren Abstieg nach wachsenden Geschwindigkeiten zeigen und daher eine gewisse Symmetrie nach Quadrierung der

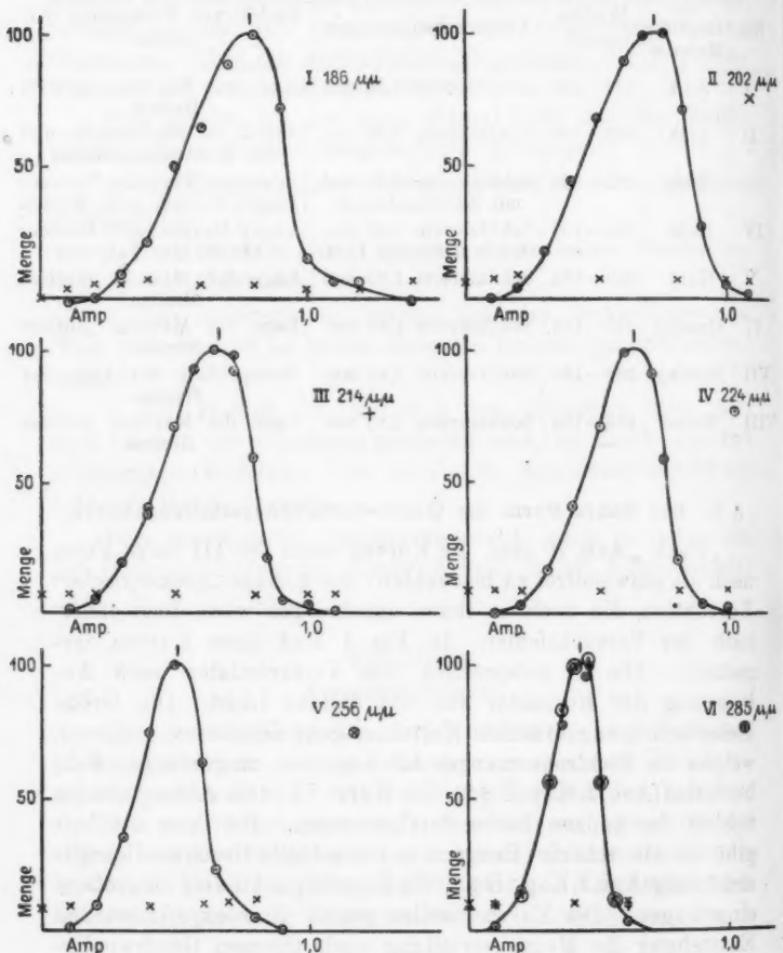


Fig. 1.

Abszissen erwarten lassen, andererseits auch der Einstein-sche Ansatz. Überdies gibt der Erfolg uns Recht. Eine Ver-minderung der Gesamtgenauigkeit bedeutet diese Umrechnung nicht, da die Bestimmung des magnetischen Feldes alle übrigen

Messungen derart an Exaktheit übertrifft, daß auch eine Verdoppelung der etwaigen Fehler durch Quadrierung belanglos ist. Wir werden daher stets mit den Quadraten der Abszissen rechnen, d. h. mit Werten, die sich von der Voltgeschwindigkeit nur durch einen im Bedarfsfall leicht zu ermittelnden Faktor unterscheiden.

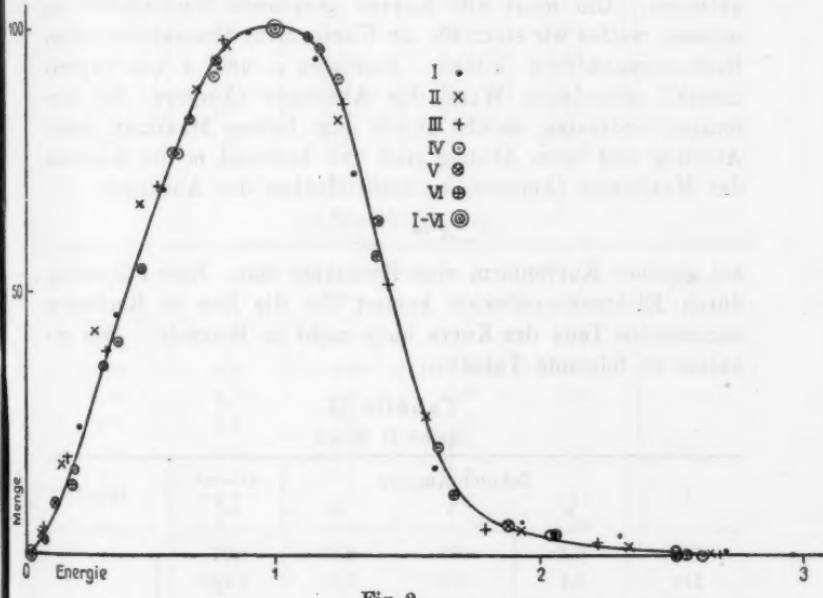


Fig. 2.

Unsere erste Frage ist jetzt: Haben die obigen 6 Kurven eine gleiche Grundform in der Art, daß sie bei Reduktion auf ein- und dieselbe Maximallage identisch werden? Das Resultat ist unter Anwendung quadratischer Abszissen, wobei die Abszisse des Maximums auf 1 gelegt, die Höhe des Maximums gleich 100 gesetzt ist, in Fig. 2 dargestellt. Die Zeichen  $\cdot \times + \circ \otimes \oplus$  entsprechen der Reihe nach den Kurven I—VI. Unsere Frage ist also streng zu bejahen, ein Resultat, welches wegen seiner außerordentlichen Einfachheit von großer Bedeutung ist.

Dieses Ergebnis führt uns sofort zu einer zweiten Frage: ist diese Verteilungsfunktion für verschiedene Stoffe die gleiche? Wir begegnen hier einer Schwierigkeit. Alle Kurven außer

Zink sind mit Spaltbreiten von 1,85 mm aufgenommen, da sonst die Elektronenmenge bei längeren Wellen nicht ausgereicht hätte, sind aber in geometrischer Beziehung (Ann. I, Kap. III § 1), sowie durch Elektronenreflexion (Ann. I, Kap. II § 2) gefälscht. Wir können jedoch durch Vergleich mit der unter denselben Bedingungen aufgenommenen Zinkkurve I zum Ziele gelangen. Um nicht alle Kurven graphisch wiedergeben zu müssen, wollen wir einen für die Kurvenform charakteristischen Rechnungsausdruck bilden. Bedeuten  $a$  und  $b$  die experimentell gefundenen Werte der Abszissen (Ampere) für diejenigen Ordinaten, welche gleich dem halben Maximum beim Aufstieg und beim Abstieg sind und bedeutet  $m$  die Abszisse des Maximums (Ampere), so muß offenbar der Ausdruck

$$A = \frac{b^2 - a^2}{m^2}$$

bei gleicher Kurvenform eine Konstante sein. Eine Fälschung durch Elektronenreflexion kommt für die hier in Rechnung kommenden Teile der Kurve noch nicht in Betracht. Wir erhalten so folgende Tabellen:

Tabelle II.  
(Reihe I; Zink.)

$\lambda$	Zehntel Ampere			$\frac{b^2 - a^2}{m^2}$	Mittel
	$a$	$b$	$m$		
186	6,1	10,8	8,65	1,07	
214	5,4	9,2	7,5	0,986	
237	4,4	8,0	6,5	1,06	
263	3,55	6,55	5,3	1,08	
285	3,2	5,65	4,7	0,982	
334	2,05	3,95	3,15	(1,15)	

Tabelle III.  
(Reihe IV; Gold.)

$\lambda$	Zehntel Ampere			$\frac{b^2 - a^2}{m^2}$	Mittel
	$a$	$b$	$m$		
199	4,0	7,9	6,5	1,10	
210	3,6	6,8	5,7	1,02	
224	3,2	5,7	4,8	0,97	
237	2,5	4,5	3,75	0,99	
256	1,57	3,16	2,35	(1,37)	

Tabelle IV.  
(Reihe V; Gold.)

$\lambda$	Zehntel Ampere			$\frac{b^2 - a^2}{m^2}$	Mittel
	$a$	$b$	$m$		
186	4,7	8,9	7,25	1,09	
193	5,1	8,5	6,9	0,97	
202	4,55	7,55	6,35	0,90	
214	3,8	6,65	5,55	0,97	
224	3,5	5,9	4,8	0,98	
237	2,8	4,78	3,9	0,99	
256	1,58	3,80	2,4	(1,47)	

Tabelle V.  
(Reihe VI; Messing.)

$\lambda$	Zehntel Ampere			$\frac{b^2 - a^2}{m^2}$	Mittel
	$a$	$b$	$m$		
186	5,3	10,1	8,1	1,13	
193	5,1	9,65	7,8	1,10	
199	4,75	9,4	7,6	1,14	
206	4,6	8,8	7,0	1,15	
214	4,3	8,3	6,5	1,19	
224	4,1	7,6	6,2	1,07	
237	3,7	6,94	5,5	1,14	
256	3,3	5,9	4,75	1,08	
280	2,3	4,2	3,3	1,13	

Wir wollen jetzt zuerst die Zinktabelle mit der Zinkreihe Nr. III vergleichen, welche in Fig. 1 enthalten ist. Für Reihe III ergibt sich aus der Fig. 2, in welcher die Quadrierung und die Mittelbildung schon vollzogen ist,

$$\frac{b^2 - a^2}{m^2} \text{ im Durchschnitt gleich } \frac{1,482 - 0,482}{1,00} = 1,00.$$

Der entsprechende Wert in Tab. II ist also um 5,6, bzw. wenn man von dem letzten Werte absieht (vgl. weiter unten) 3,6 Proz. zu hoch. Diese Differenz liegt schon fast innerhalb der Versuchsfehler und entspricht außerdem ihrem Sinne nach den Korrekturen Ann. I, Kap. III § 1, nach denen sich bei Einsetzung der Schlitzbreite von 0,70 und 1,85 mm ein Betrag von 7 Proz. ergeben würde. Aus alledem folgt, daß eine Verwendung der

mit 1,85 mm Schlitzbreite aufgenommenen Kurven für den vorliegenden Zweck angängig ist.

Gold und Messing zeigen innerhalb der Versuchsfehler die gleiche Konstanz für  $A$ . Nur der Wert für die längste Wellenlänge bei Gold fällt heraus. Der Grund liegt in der Verbreiterung der Kurve durch diffuses Licht kürzerer Wellenlänge, welches gegenüber der geringen Wirksamkeit der längeren Wellen (Maximalausschlag bei 20" Bestrahlung 17 mm) selbst bei spurenweiser Anwesenheit noch beträchtliche Fehler machen kann. Bei dem letzten Werte von Zink haben wir die Erscheinung in schwächerer Weise, da hier durch passend gewähltes Glas alles Licht unter 300  $\mu\mu$  unschädlich gemacht werden konnte; der Maximalausschlag bei 30" Belichtung betrug hier übrigens nur ca. 6 mm. Die Beeinflussung der letzten Zink- und Goldkurve durch falsches Licht ist außerdem ihrer Art nach verschieden: bei Zink zeigt sich eine Verschiebung des ganzen Abstiegs vom Maximum an und damit auch eine Lageränderung des letzteren durch die nahe liegenden Linien oberhalb 300  $\mu\mu$ , bei Gold wird nur der Abstieg von seinem mittleren Teile an durch die entfernter starker Zinklinien von 214  $\mu\mu$  an abwärts verflacht, ohne daß das Maximum wesentlich verschoben wird. Bei Messing tritt die Erscheinung nicht hervor, da die benutzte Magnesiumlinie im Vergleich zu den kurzweligen Linien sehr stark ist.

Abgesehen von der Konstanz bei ein- und demselben Metall zeigt  $A$  eine auffallend geringe Variation von Metall zu Metall, wenn man die große Verschiedenheit der drei Substanzen bedenkt. Die gefundene Verteilungskurve Fig. 2 ist also eine für den normalen lichtelektrischen Effekt äußerst charakteristische Funktion.

Wir wollen jetzt versuchen, für diese Verteilungsfunktion einen analytischen Ausdruck zu finden. Dabei kann man entweder von reinen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen ausgehen oder bestimmte physikalische Ansätze zu Hilfe nehmen.

Es werden im ganzen fünf Kurven diskutiert. Die Konstanten, welche sich für  $y_{\max.} = 100$  und  $x = 1$  ergeben, sind bereits in die Formeln eingetragen; bei Nr. 2 mußte zu dieser Konstantenbestimmung noch ein zweiter Punkt der experimentellen Kurve ( $y = 52,8$ ,  $x = 1,40$ ) herangezogen werden.

1. Die Maxwell'sche Verteilungskurve:

$$y = 272 x^2 \cdot e^{-x^2}.$$

2. Die für die Abszisse des Maximums symmetrisch verlaufende Exponentialkurve, welche von Hrn. Borissow<sup>1)</sup> für die Darstellung der Energieverteilung in den Phosphorbanden mit Erfolg verwandt ist, d. h. für ein Problem, welches dem unserigen in gewissen Sinne reziprok ist:

$$y = 100 \cdot e^{-4,05(x-1)^2}.$$

3. Die von Hrn. Gehrcke<sup>2)</sup> aufgestellte modifizierte Maxwell'sche Verteilungskurve, welche der stärkeren Energieabnahme bei größeren Geschwindigkeiten Rechnung tragen soll und deren Übereinstimmung mit den Strahlungsgesetzen Hr. Gehrcke nachgewiesen hat:

$$y = 390 \cdot x^4 \cdot (e^{-1,59 \cdot x^2} - 1)^{-1}.$$

4. Die Plancksche Strahlungsformel.  $x$  ist hierbei entsprechend dem Einsteinschen Ansatz proportional  $1/\lambda$  gesetzt:

$$y = \frac{14200 \cdot x^5}{e^{4,905x} - 1}.$$

5. Die von den Herren Debye und Sommerfeld<sup>3)</sup> berechnete Verteilungskurve der lichtelektrischen Anfangsgeschwindigkeiten, welche sich darauf gründet, daß sich die zeitliche Unordnung des monochromatischen natürlichen Lichtes nach Fourier als eine spektrale Unordnung auffassen läßt. Betreffs der mathematischen Entwicklung verweise ich auf das Original, dessen graphische Darstellung die hier benutzten Werte nach entsprechender Maßstabsänderung entnommen sind.

Die diesen fünf Ansätzen entsprechenden Punkte sind zum Vergleich mit der experimentell gefundenen ausgezogenen Kurve in Fig. 3 eingetragen. Eine volle Übereinstimmung zeigt keine der fünf Kurven. Nr. 1 gibt den Anstieg befriedigend wieder, fällt aber zu langsam ab. Das Gleiche gilt auch noch von

1) P. Borissow, Ann. d. Phys. 42. p. 1821. 1913.

2) E. Gehrcke, Ber. d. D. Phys. Ges. 15. p. 669. 1913.

3) P. Debye u. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 41. p. 873. 1913.

Nr. 3, obgleich sich Nr. 3 von Nr. 1 gerade durch einen steileren Abstieg unterscheiden soll. Bei Nr. 2 stimmt der Anstieg leidlich, der Abstieg recht gut. Nr. 4 und 5, deren Übereinstimmung physikalisch von großer Bedeutung wäre, fallen beide

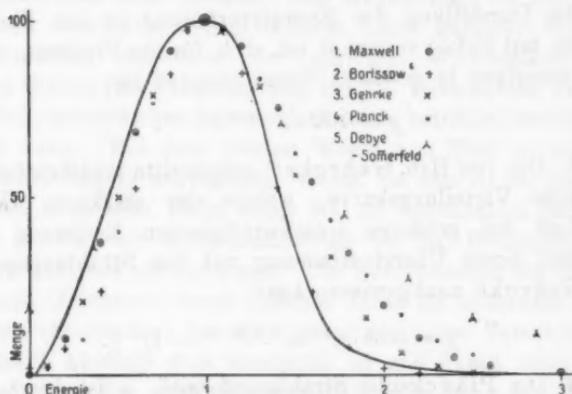


Fig. 3.

zu langsam ab, außerdem stört bei Nr. 5 der große Ordinatenwert beim Nullpunkt. Eine volle Übereinstimmung ist übrigens an sich, selbst wenn die Voraussetzungen einer dieser Kurven auf die *ursprüngliche innere* Geschwindigkeitsverteilung zuträfen, nicht zu erwarten, da die experimentelle Kurve sich ja nur auf die *äußere* Geschwindigkeitsverteilung bezieht.

Es wäre selbstverständlich nicht allzuschwer, eine analytische Funktion für die gefundene Kurve aufzustellen; so lange diese aber nicht einer ganz einfachen Wahrscheinlichkeitskurve entspricht oder sich auf bestimmte physikalische Beziehungen stützt, ist diese Mühe nicht lohnend.

Zum Vergleich möge noch eine kleine Zusammenstellung der Werte der Herren Richardson und Compton in bezug auf Zink gegeben werden, das einzige Metall, welches unseren beiderseitigen Arbeiten gemeinsam ist (Fig. 4).

Die Kurven sind dabei aus der graphischen Darstellung<sup>1)</sup> durch Differentiation gewonnen und würden vielleicht bei Be-

1) A. Richardson u. J. Compton, Phil. Mag. 24. p. 575. 1912.

nutzung der Originalwerte etwas glatter verlaufen. Die Umrechnung auf gemeinsames Maß entspricht der Gewinnung von Fig. 2 aus Fig. 1. Als Maxima sind dabei die von den Herren Verfassern selbst angegebenen Zahlenwerte benutzt, wodurch sich die etwas unsymmetrischen Lagen der Kurven erklären. Das Wellenlängengebiet umfaßt übrigens nur den Bereich  $265-210 \mu\mu$ . Die Kurven zeigen gegenüber meiner Kurve zwei Hauptunterschiede:

1. die auf gleiches Maß gebrachten, relativen Kurven werden mit wachsender Wellenlänge breiter;

2. Aufstieg und Abstieg schneiden die Abszissenachse unter scharfem Winkel, wie auch von den Herren Verfassern betont wird.

Die Unterschiede beruhen entweder auf Versuchsfehlern, die sich bei einer Differentiationsmethode ja außerordentlich fühlbar machen, oder auf der Verschiedenheit der Versuchsanordnung insofern, als bei den Herren Verfassern durch Verwendung aller möglichen Emissionsrichtungen der Elektronen ein neues Moment der Variation in die Versuchsanordnung hineingetragen wird. Letztere Begründung kann aber nur für Punkt 1 herangezogen werden, da An- und Abstieg durch die Summation der Verteilungskurven für verschiedene Richtungen ja nur abgeflacht werden würden.

### § 2. Die Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Schwingungszahl.

Da eine bestimmte Wellenlänge einen ganzen Geschwindigkeitsbereich von Elektronen zur Emission bringt, so muß diese Frage näher präzisiert werden. Am nächstliegenden ist es, die in maximaler Menge auftretende Geschwindigkeit, welche zugleich in erster Annäherung den wahrscheinlichsten Wert darstellt, in Beziehung zur Schwingungszahl zu setzen. Dagegen ist die Benutzung einer Höchstgeschwindigkeit (Auflade-

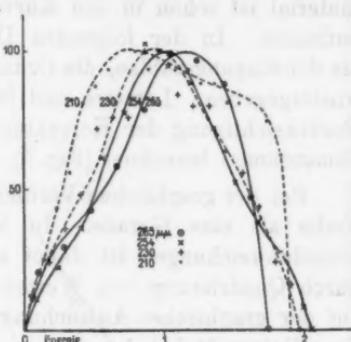


Fig. 4.

potential) nach dem Verlauf unserer Kurven widersinnig. Die erhaltenen Werte würden nichts anderes sein als ein Reagens auf die Leistungsfähigkeit der Versuchsanordnung. Das Zahlenmaterial ist schon in den Kurven Fig. 1 und den Tab. II—V enthalten. In der folgenden Darstellung sind die Abszissen als Schwingungszahlen, die Ordinaten als Voltgeschwindigkeiten wiedergegeben. Letztere sind für  $\epsilon/\mu = 1,77 \cdot 10^7$  C.G.S. unter Berücksichtigung der Korrektur Ann. I, Kap. III § 1 aus den Dimensionen berechnet (Fig. 5).

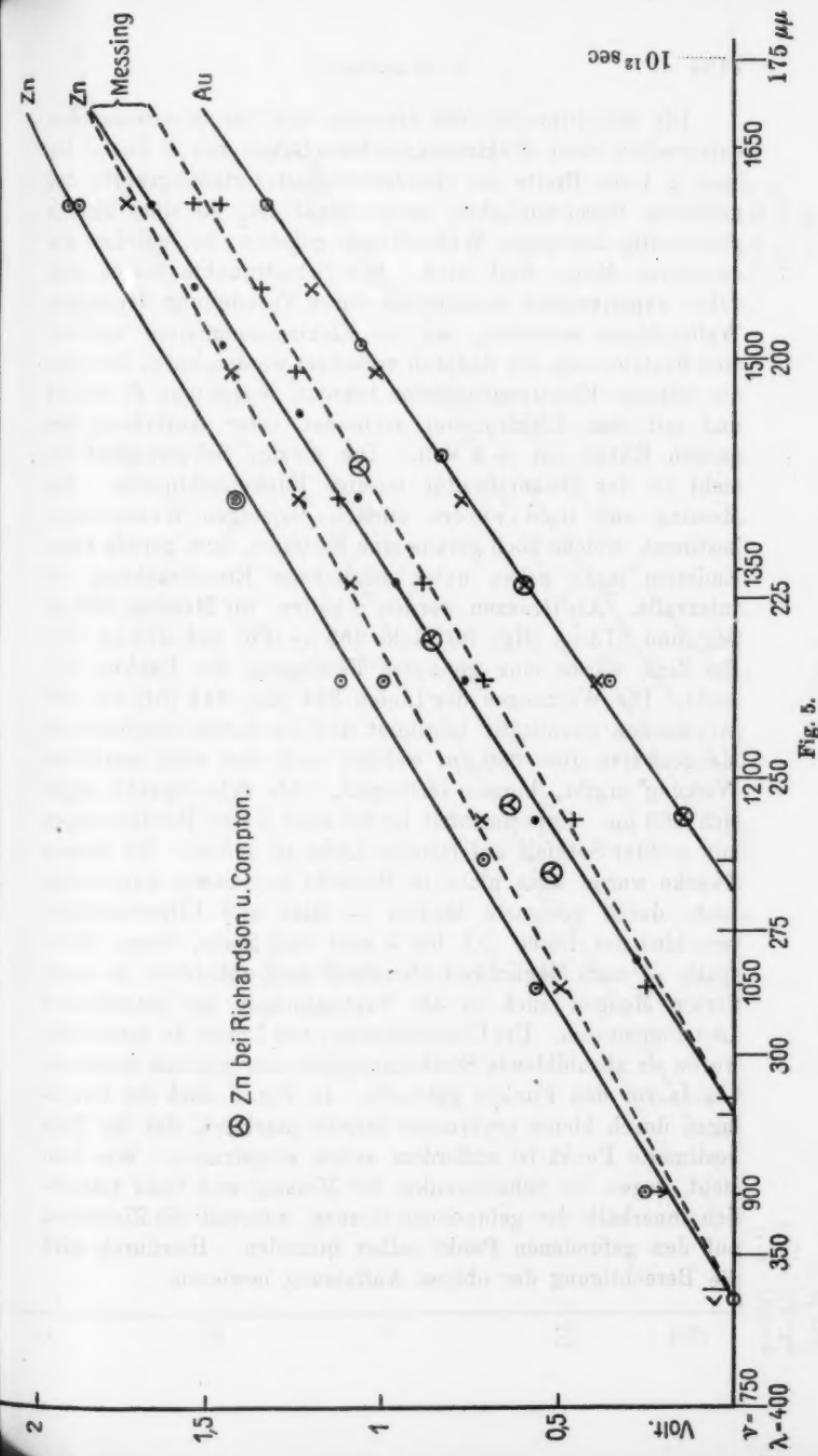
Bei der graphischen Verbindung der Punkte erscheint jede Reihe als eine Gerade. In bezug auf die Bewertung der Einzelabweichungen ist dabei zu bedenken, daß alle Punkte durch Quadrierung von Werten gefunden sind, deren Größe auf der graphischen Aufsuchung eines Maximalpunktes beruht. Der Zinkpunkt bei  $\lambda = 334 \mu\mu$  bedeutet dabei nach den Erläuterungen zu Tab. II nur eine obere Grenze.

Die beiden Zinkgeraden und die beiden Messinggeraden fallen unter sich etwas auseinander, die beiden Goldgeraden fallen exakt zusammen. Die zugehörigen Neigungswinkel sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VI.

Nr. nach Tab. I	Material	$\operatorname{tg} \alpha$	Abweichung in % vom Mittel
I	Zink	0,606	- 2,6
III		0,542	- 12,9
VI	Messing	0,643	+ 3,4
VII		0,579	- 6,9
IV	Gold	0,681	+ 9,5
V		0,681	+ 9,5
		Mittel: 0,622	

In erster Annäherung nehmen die Geraden also einen parallelen Verlauf, jedoch mit der deutlichen, jenseits der Versuchsfehler liegenden Tendenz einer größeren Steilheit in der Reihenfolge Gold, Messing, Zink.



Die Schnittpunkte der Geraden mit der Abszissenachse entsprechen einer Elektronengeschwindigkeit von 0 Volt. Da nach § 1 die Breite der Geschwindigkeitsverteilungskurve der mittleren Geschwindigkeit proportional ist, so sind hiermit gleichzeitig diejenigen Wellenlängen gegeben, bei welchen die emittierte *Menge* Null wird. Die Schnittpunkte lassen sich daher experimentell unmittelbar durch Feststellung derjenigen Wellenlängen ermitteln, wo die Elektronenemission aufhört, eine Feststellung, die dadurch erleichtert werden kann, daß man die *allseitige* Elektronenemission benutzt, indem man  $F_1$  isoliert und mit dem Elektrometer verbindet unter Aufladung des ganzen Käfigs auf + 4 Volt. Die einzige Schwierigkeit besteht in der Diskontinuität unserer Funkenlichtquelle. Bei Messing und Gold wurden einfach diejenigen Wellenlängen bestimmt, welche noch gerade eine Emission, bzw. gerade keine Emission mehr geben unter möglichster Einschränkung des Intervalls. Als Grenzen werden erhalten: für Messing  $309 \mu\mu$  (Mg) und  $313 \mu\mu$  (Hg), für Gold  $263 \mu\mu$  (Fe) und  $275 \mu\mu$  (Fe). Bei Zink wurde eine genauere Festlegung des Punktes versucht. Die Wirkungen der Linien 334 (Zn), 344 (Al) und 360 (Al) werden quantitativ bestimmt und die daraus resultierende Mengenkurve über  $360 \mu\mu$ , welches noch eine eben merkliche Wirkung ergibt, hinaus verlängert. Als Schnittpunkt ergab sich  $363 \mu\mu$ . Experimentell ist bei allen diesen Bestimmungen mit großer Sorgfalt auf falsches Licht zu achten. Zu diesem Zwecke wurde alles nicht in Betracht kommende kurzwellige Licht durch geeignete Medien — Glas und Ultravioletglas verschiedener Dicke (0,1 bis 3 mm) und Sorte, Gips, Kalkspat — nach Möglichkeit absorbiert und außerdem die emittierten Mengen auch in der Nachbarschaft der betreffenden Linien gemessen. Um Überdeckungen von Linien zu vermeiden, wurde als abzubildende Strahlungsquelle eine schmale Glimmerblende vor den Funken gebracht. In Fig. 5 sind die Grenzlagen durch kleine senkrechte Striche markiert, der für Zink bestimmte Punkt ist außerdem selbst eingetragen. Wie man sieht, liegen die Schnittpunkte für Messing und Gold tatsächlich innerhalb der gefundenen Grenze, während die Zinklinien auf den gefundenen Punkt selbst hinzielen. Hierdurch wird die Berechtigung der obigen Auffassung bewiesen.

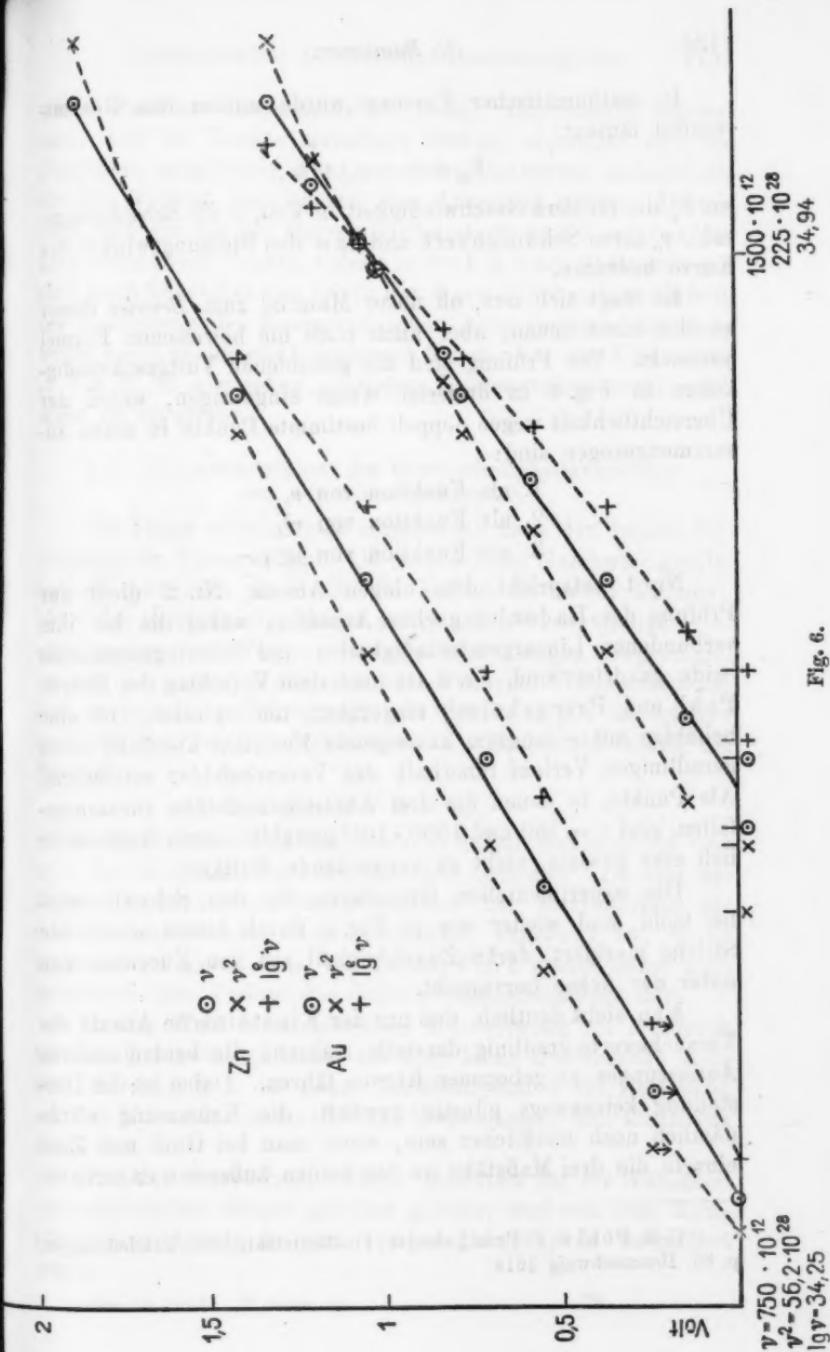


Fig. 6.

In mathematischer Fassung würde mithin das Gesamtresultat lauten:

$$V_m = (\nu - \nu_0) \operatorname{tg} \alpha,$$

wo  $V_m$  die mittlere Geschwindigkeit in Volt,  $\nu$  die Schwingungszahl,  $\nu_0$  ihren Schwellenwert und  $\operatorname{tg} \alpha$  den Steigungswinkel der Kurve bedeuten.

Es fragt sich nun, ob unser Material zum *Beweise* dieser an sich nicht neuen, aber auch noch nie bewiesenen Formel ausreicht. Zur Prüfung sind die gefundenen Voltgeschwindigkeiten in Fig. 6 in dreierlei Weise eingetragen, wobei der Übersichtlichkeit wegen doppelt bestimmte Punkte in einen zusammengezogen sind:

1. als Funktion von  $\nu$ ,
2. als Funktion von  $\nu^2$ ,
3. als Funktion von  $\lg \nu$ .

Nr. 1 entspricht dem obigen Ansatz, Nr. 2 dient zur Prüfung des Ladenburgschen Ansatzes, wobei die bei ihm verbundenen Lineargeschwindigkeiten und Schwingungszahlen beide quadriert sind, Nr. 3 ist nach dem Vorschlag der Herren Pohl und Pringsheim<sup>1)</sup> eingeführt, um zu sehen, ob eine beliebige mit  $\nu$  langsam ansteigende Funktion ebenfalls einen geradlinigen Verlauf innerhalb der Versuchsfehler ermöglicht. Als Punkte, in denen die drei Abszissenmaßstäbe zusammenfallen, sind  $\nu = 750$  und  $1500 \cdot 10^{12}$  gewählt; hierin liegt natürlich eine gewisse, nicht zu vermeidende Willkür.

Die experimentellen Grenzlagen für den Schwellenwert bei Gold sind wieder wie in Fig. 5 durch kleine senkrechte Striche markiert, deren Zugehörigkeit aus den Kurvenzeichen unter der Achse hervorgeht.

Man sieht deutlich, daß nur der Einsteinsche Ansatz die Versuchswerte gradlinig darstellt, während die beiden anderen Auffassungen zu gebogenen Kurven führen. Dabei ist die Darstellung keineswegs günstig gewählt; die Krümmung würde nämlich noch merklicher sein, wenn man bei Gold und Zink einzeln die drei Maßstäbe an den beiden äußersten experimen-

1) R. Pohl u. P. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen. p. 60. Braunschweig 1914.

telten Punkten zusammenfallen ließe. Gleichzeitig erkennt man, daß die Punkte unterhalb  $200 \mu\mu$  einerseits und die Punkte in möglichster Nähe des Schwellenwertes andererseits für den Verlauf der Kurven den Ausschlag geben. Daraus folgt, daß die von den Herren Richardson und Compton bei Zink gefundenen Punkte, welche in der Fig. 5 als  $\Theta$  eingetragen sind, auch abgesehen von der in Fig. 4 ersichtlichen Unschärfe in der Festlegung des Maximums schon ihres geringen Bereiches wegen keine genügende Beweiskraft haben. Von der Eintragung in Fig. 6 ist abgesehen, um den Kurvenverlauf nicht noch mehr zu verwirren.

### § 3. Die Abhängigkeit des Geschwindigkeitsbereiches von der Schwingungszahl.

Die Frage erledigt sich unmittelbar nach den beiden vorhergehenden Paragraphen. Da nach § 1 der Geschwindigkeitsbereich (gemessen als Breite der Kurven in halber Maximalhöhe) der in maximaler Menge auftretenden Geschwindigkeit — alles bezogen auf Volt — für alle Wellenlängen proportional ist und da nach § 2 die maximal auftretende Voltgeschwindigkeit linear mit der Schwingungszahl wächst, so gilt das letztere auch für den Geschwindigkeitsbereich. Es besteht mithin die Formel:

$$B = \operatorname{tg} \alpha' (\nu - \nu_0),$$

wo  $B$  den Geschwindigkeitsbereich in halber Maximalhöhe und  $\operatorname{tg} \alpha'$  den Neigungswinkel der Geraden bedeuten. Da hier die halben Maximalhöhen das Verhältnis der Kurvenbreite zur maximal auftretenden Geschwindigkeit, nahezu 1 ist, so ist  $\operatorname{tg} \alpha'$  nahezu gleich  $\operatorname{tg} \alpha$ ; die Kurven Fig. 5 stellen daher auch annähernd den Verlauf des Geschwindigkeitsbereichs dar.

In der Wahl einer speziellen Kurvenbreite als Ausdruck für den Geschwindigkeitsbereich liegt keine irreführende Willkür, da nach § 1 die ganze Verteilungskurve bei Beziehung auf das Kurvenmaximum für alle Wellenlängen eine identische Form hat.

Von der Beweiskraft unseres Materials für die Gültigkeit des aufgestellten Satzes gilt das gleiche, was von dem Einsteinschen Ansatz in dem vorigen Paragraphen ausgeführt wurde.

§ 4. Die Abhängigkeit der emittierten Menge von der Schwingungszahl.

Zur Vollendung des Gesamtbildes über die Abhängigkeit der Elektronenemission von der Wellenlänge fehlt jetzt nur noch die Feststellung der Elektronenmenge als Funktion der Schwingungszahl. Spezielle Bestimmungen, bei denen jedesmal Thermosäulenmessungen und lichtelektrische Messungen wegen der Inkonstanz des Funks hättten abwechseln müssen, liegen hierüber nicht vor. Immerhin kann man sich aus dem gesamten lichtelektrischen Versuchsmaterial in Verbindung mit den Thermomessungen ein annäherndes Bild von dieser Abhängigkeit für senkrechte Emissionsrichtung machen. Für die Messungen oberhalb  $200 \mu\mu$  ergibt sich das bekannte Bild, daß die Mengenempfindlichkeit von einem Schwellenwert an mit wachsender Schwingungszahl erst langsam, dann immer schneller ansteigt. Unterhalb  $200 \mu\mu$  erhielt ich jedoch für Zink eine Verlangsamung des Anstiegs, für Messing und Gold sogar einen geringen Abfall. Ich wage jedoch aus den obigen Gründen noch nicht zu entscheiden, ob diese Beobachtung reell ist, weil man gerade bei diesen Wellenlängen besonderer Vorsicht bedarf. Wesentliche Bedeutung hätte diese Tatsache übrigens nur dann, wenn sie sich für die Beziehung der Elektronenemission auf die absorbierte Lichtmenge bestätigte. Bei dem Vergleich mit sonstigen hierher gehörigen Messungen ist noch zu bedenken, daß letztere sich stets auf die *allseitige* Elektronenemission beziehen.

§ 5. Spezielles Verhalten der Kohle bei Bestrahlung.

Der Ruß zeigte ein von den untersuchten Metallen gänzlich abweichendes Verhalten. Der Verlauf der maximal auftretenden Voltgeschwindigkeit und der Verlauf des Geschwindigkeitsbereiches (als Breite der Kurven in halber Maximalhöhe) ist in Fig. 7 als  $\circ$  und  $\times$  dargestellt; die Grenzen des Schwellenwertes sind wieder als senkrechte Striche markiert. Nach der unteren Kurve ist das Einsteinsche Gesetz nicht erfüllt, die Geschwindigkeit scheint vielmehr einem Maximalwert zuzustreben. Es wäre dies mithin ein Beispiel für einen in bezug auf die Geschwindigkeit selektiven Photoeffekt. Dieser

Tatsache als solcher möchte ich keine allzugroße Bedeutung beilegen, da Ruß ein ziemlich kompliziertes Material ist und außerdem schon infolge seiner besonderen Oberflächenrauhigkeit besondere lichtelektrische Eigenschaften zeigen kann.

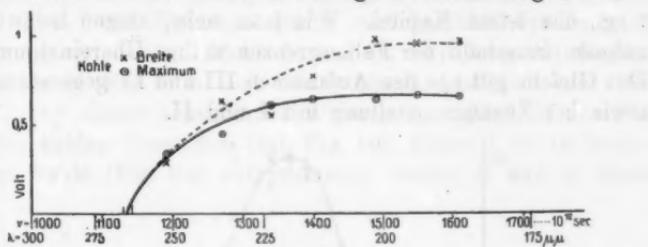


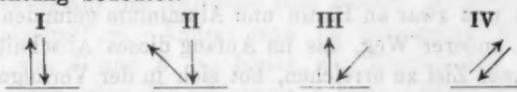
Fig. 7.

Wichtig erscheint mir jedoch der Umstand, daß auch in diesem speziellen Falle eine deutliche Parallelität zwischen der Geschwindigkeit der maximal auftretenden Elektronen und dem Geschwindigkeitsbereich der ganzen Verteilungskurve besteht. Dieser innige Zusammenhang muß daher zu den Fundamental-eigenschaften der lichtelektrischen Elektronenemission gehören.

#### § 6. Versuche über Oberflächenkräfte.

Die nachstehenden Versuche wurden ausgeführt, um Rück-schlüsse aus den gefundenen Verteilungskurven der äußeren Geschwindigkeit auf die Verteilungskurven der inneren Geschwindigkeit zu ermöglichen. Ihre theoretische Verwertung erfolgt erst im letzten Kapitel.

Zuerst wurde der Einfluß der Elektronenrichtung und der Lichtrichtung auf die Kurvenform untersucht; diese beiden Fragen haben prinzipiell wenig miteinander zu tun, lassen sich aber experimentell gemeinsam behandeln (vgl. Ann. I, Kap. II § 1). Man erhält da folgende Kombinationen, bei welchen der ein-tretende Pfeil die Lichtrichtung, der austretende die Elektronenrichtung bedeutet:



Die Aufnahmen erfolgten an Messing mit unzerlegtem Quecksilberlicht bei 1,85 mm Schlitzbreite, die Winkel be-trugen stets 90 und 45°.

Kombination I ist in Fig. 8 dargestellt;  $\odot$  entspricht der ersten Aufnahme,  $+$  und  $\times$  bedeuten Kontrollpunkte, welche nach II und nach Beendigung der Gesamtreihe aufgenommen wurden. Die starken  $\bullet$  geben die Reihe II wieder; über die  $\gamma$  vgl. das letzte Kapitel. Wie man sieht, zeigen beide Aufnahmen innerhalb der Fehlergrenzen völlige Übereinstimmung. Das Gleiche gilt von den Aufnahmen III und IV gegeneinander, sowie bei Zusammenstellung mit I und II.

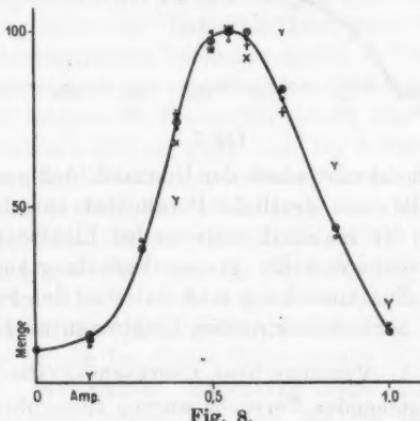


Fig. 8.

Wir erhalten somit folgendes Gesamtresultat. Die Gleichheit von I und II sowie von III und IV beweist, daß bei gleicher Lichtrichtung die Emissionsrichtung der Elektronen ohne Einfluß ist. Die Gleichheit von I und III, sowie von II und IV zeigt, daß bei gleicher Emissionsrichtung eine Änderung der Lichtrichtung keine Formänderung der Kurven hervorruft. Beides gilt innerhalb der Versuchsfehler, deren absolute Größe etwa aus den Verschiedenheiten der Punkte  $\odot$  +  $\times$  hervorgeht. Erwähnt sei noch, daß die Herren Richardson und Compton nach ihrer Methode das letztgenannte Resultat ebenfalls und zwar an Platin und Aluminium gefunden haben.<sup>1)</sup>

Ein anderer Weg, das im Anfang dieses Abschnittes ausgesprochene Ziel zu erreichen, bot sich in der Verfolgung einer Eigentümlichkeit, welche von Hrn. Lenard bei den elektro-

1) l. c. Die Mängel der Methode betr. vgl. Schluß des § 1 und Ann. I, Kap. I Nr. 4.

statisch aufgenommenen Verteilungskurven zuerst entdeckt worden ist und als „Knickpunkt“ bezeichnet wird.<sup>1)</sup> Die Existenz dieses von Hrn. Lenard unzweifelhaft festgestellten Knickpunktes ist mehrfach angezweifelt und schließlich von Hrn. A. Gehrts<sup>2)</sup> auf Elektronreflexion zurückgeführt worden, eine Deutung, welche mit Rücksicht auf die Berübung der Gegen-elektrode  $E$  (Fig. 9) an sich höchst unwahrscheinlich war. Die Auflösung dieser scheinbaren Widersprüche liegt in den folgenden beiden Versuchen (vgl. Fig. 10): Kurve I ist im homogenen Felde (Fig. 9a) aufgenommen, wobei  $U$  und  $E$  einen



Fig. 9.

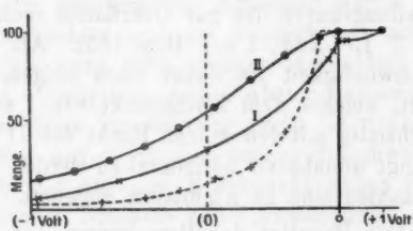


Fig. 10.

Durchmesser von 38 mm und einen Abstand von 11 mm hatten und der bestrahlte Fleck in der Mitte einen Kreis von 5 mm Durchmesser darstellte, Kurve II dagegen im zentralen Felde (Fig. 9b), wobei  $U$  eine kreisförmige Platte von 5 mm Durchmesser war und  $E$  annähernd einer zentralen Hohlkugel (Durchmesser 46—39 mm) entsprach.  $U$  bestand in beiden Fällen aus blanken,  $E$  aus beruften Messing. Zur Bestrahlung diente unzerlegtes Hg-Licht.

Kurve I zeigt einen deutlichen Knickpunkt, Kurve II nicht. Wird jetzt  $E$  noch mit einem beruften Drahtnetz bedeckt, die Reflexion also noch weiter vermindert, so macht dies in bezug auf das Auftreten oder Fehlen des Knickpunktes keinen Unterschied. Ändert man im homogenen Felde das Material von  $U$  und  $E$ , so bleibt der Knickpunkt bestehen, erleidet aber eine Verschiebung seiner Abszissenlage ent-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 178. Fig. 8. 1902.

2) A. Gehrts, Ann. d. Phys. 36. p. 995. 1911.

sprechend der Kontaktpotentialdifferenz zwischen  $U$  und  $E$ ; bei gleichen Materialien, z. B. Ruß gegen Ruß, fällt der Knickpunkt mit dem Nullpunkt der äußeren Spannung zusammen.

Hiernach läßt sich die Entstehung des Knickpunktes rein geometrisch aus dem Unterschiede des homogenen und des radialen Feldes erklären. Nimmt man die Kurve II als wahre Verteilungskurve der Geschwindigkeiten für allseitige Elektronenemission an und setzt die Elektronenemission als gleichmäßig nach allen Seiten gerichtet voraus, so läßt sich aus II die bei homogenem Feld zu erhaltende Verteilungskurve berechnen, da letztere ja nichts anderes ist, wie die Geschwindigkeitsverteilungskurve der zur Oberfläche senkrechten Komponenten (vgl. P. Lenard, l. c. z. B. p. 183). Als wahrer Nullpunkt der Geschwindigkeit ist dabei nach obigem derjenige Punkt gewählt, welcher dem Knickpunkt von I entspricht und welcher gleichzeitig mit demjenigen Punkt von II zusammenfällt, wo II anfängt annähernd horizontal zu werden. (Die experimentellen Voltzahlen sind in Klammern zugefügt.)

Das Resultat der Berechnung, bei welcher die gegebene Kurve II in Abschnitte von je 0,2 Volt eingeteilt wird, ist als —— in der Fig. 10 dargestellt, und zeigt ebenfalls den charakteristischen Knickpunkt. Die Unterschiede gegen I sind dabei von keiner prinzipiellen Bedeutung: die verschiedene Abszissenlage der Knickpunkte ergibt sich aus dem Rechnungsverfahren, nach welchem der erste berechnete Punkt um 0,1 Volt vom Nullpunkt entfernt liegen muß, die Abweichung in der Kurvenform würde fortfallen, wenn man die Verringerung der Elektronenemission in sehr schräger Richtung berücksichtigte, der geringe Anstieg der Kurve I endlich nach dem Knickpunkt erklärt sich aus der bei I nach der Versuchsanordnung Fig. 9a auftretenden Elektronenreflexion (vgl. weiter unten).

Auch rechnerisch läßt sich das Auftreten des Knickpunktes beweisen: nimmt man eine einheitliche allseitige Geschwindigkeit von der Größe  $a$  an und bezeichnet man mit  $n$  die Gesamtzahl der Elektronen, so ist der Anstieg der Kurve im homogenen Feld unmittelbar vor dem wahren Nullpunkt

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{n}{2\sqrt{a}} \left(\frac{1}{\sqrt{x}}\right)_{x=0} = -\infty,$$

während die Kurve unmittelbar hinter dem Nullpunkt, d. h. bei beschleunigendem Feld, in die Horizontale übergeht.

Betreffs der Darlegungen Hrn. Gehrts<sup>1)</sup> möchte ich bemerken, daß die von ihm beobachtete Erscheinung kein Knickpunkt im Sinne der Lenardschen Versuche und Schlüsse genannt werden kann. Nach Hrn. Lenard besteht der Knickpunkt in einer unstetigen Neigungsänderung, welcher dadurch bedingt wird, daß der immer steiler werdende Anstieg plötzlich in eine horizontale Richtung übergeht,  $dy/dx$  also von  $\infty$  auf 0 springt. Bei Hrn. Gehrts dagegen zeigt der bereits horizontal gewordene Anstieg plötzlich wieder eine steile Aufwärtsbewegung. Dieses nachträgliche Ansteigen wurde auch von Hrn. Lenard beobachtet und auf Rauhigkeiten zurückgeführt, und findet sich, wenn auch weniger ausgeprägt, auch bei meinen Versuchen. Die systematischen Abstandsänderungen Hrn. Gehrts erklären diese Erscheinung zweifellos richtig als Wirkung der Reflexion, wovon ich oben bereits stillschweigend Gebrauch gemacht habe. Auf den Knickpunkt selbst finden dagegen die Gehrtschen Schlüsse keine Anwendung.

Der Grund, weswegen Hr. Gehrts den Knickpunkt nicht beobachtet hat, liegt in seiner Anordnung: ist der Abstand groß, so ist das Feld im wesentlichen zentral, ist er klein, so wird das homogene Feld durch die relativ große Öffnung der Auffangeplatte, die dem bestrahlten Fleck senkrecht gegenüberliegt, gestört.

Vereinigt man diese Resultate mit den an sich nicht anfechtbaren Schlußfolgerungen Hrn. Lenards über die Erzeugung des Knickpunktes durch die bestehenden Oberflächenkräfte, so erhält man folgende Gesamtübersicht:

1. Der Knickpunkt wird nicht durch Reflexion hervorgerufen<sup>2)</sup>
2. Der Knickpunkt wird nicht durch Oberflächenkräfte bedingt, ohne daß deswegen das Vorhandensein einer Oberflächenkraft zweifelhaft würde.
3. Der Knickpunkt tritt stets im homogenen Feld auf und erklärt sich durch das Überwiegen geringer Geschwindig-

1) A. Gehrts, l. c. p. 1021—24.

2) Dieser Schluß wurde auf Grund seiner Versuche bereits von Hrn. A. Klages gezogen. Ann. d. Phys. 31. p. 345. 1910.

keiten für die bei homogenem Felde allein in Betracht kommenden senkrechten Komponenten.<sup>1)</sup>

4. Der Knickpunkt gibt durch seine Lage den wahren Nullpunkt der Geschwindigkeit wieder.

In letzterer Beziehung behält demnach der Knickpunkt seine für lichtelektrische Arbeiten große Bedeutung, da er eine genaue Bestimmung des während der lichtelektrischen Messung herrschenden Kontaktentials ermöglicht, wogegen die sonst benutzten Methoden entweder zu ungenau sind oder unter ganz veränderten Verhältnissen arbeiten. Erstes gilt von der Kapazitätsänderung durch Entfernung oder Annäherung von Platten, letzteres für die nur bei Gasfüllung möglichen Trägerwanderungsmethoden.

Erwähnen möchte ich hier noch einen Versuch, welchen ich unmittelbar nach dem Erscheinen der Herrmannschen Arbeit über den Einfluß des Schabens auf den Photoeffekt<sup>2)</sup> anstelle. Ich wählte als bestrahltes Material frischgespaltenen Bleiglanz, welcher nach Drude am besten die Gesetze der Metallreflexion erfüllt und sich sehr lange frei von Gasschichten hält. Die Spaltung wurde unmittelbar vor dem Einbringen in das Vakuum vorgenommen, die Untersuchung erfolgte im zentralen Feld bei unzerlegtem Hg-Licht. Das Resultat zeigt weder in der Elektronenmenge noch in der Form der Verteilungskurve die geringsten Abnormitäten. Dies beweist, daß die lichtelektrische Wirkung in diesem Falle entweder auf die Substanz selbst erfolgt, oder daß bereits die Anlagerung von Gasspuren genügt, welche optisch nicht mehr wirksam sind. In letzterer Beziehung ist hervorzuheben, daß die optische Methode

1) Auch die Oberflächenkräfte müßten einen solchen Knickpunkt erzeugen, jedoch ist er im homogenen Felde aus den angegebenen Gründen bereits vorhanden und im zentralen Feld kann er nicht auftreten, da bereits im negativen Zweige die Neigungstangente 0 wird, so daß nach den Lenardschen Schlußfolgerungen der Einfluß der Oberflächenkräfte, der in der Multiplikation der Neigungstangente mit einem Faktor besteht, nicht zur Geltung kommen kann. Durch die Resultate des letzten Kapitels über das Fehlen eines Potentialsprunges senkrecht zur Oberfläche im gewöhnlichen Sinne werden diese Schlüsse nicht alteriert, da die Lenardschen Berechnungen sich bereits auf die Einzelatome beziehen.

2) K. Herrmann, Ber. d. D. Phys. Ges. 14. p. 557. 1912.

nach dieser Richtung hin äußerst empfindlich ist und z. B. Gasschichten von  $1/4000 \lambda$  nachzuweisen gestattet.<sup>1)</sup>

### Kapitel II.

#### Rückschlüsse auf die Verteilungskurve der inneren Geschwindigkeiten.

Unsere Messungen beziehen sich auf die Verteilungskurve derjenigen äußeren Geschwindigkeiten, mit welchen die emittierten Elektronen bei senkrechter Bestrahlung in zur Oberfläche senkrechter Richtung das bestrahlte Material verlassen. Es erhebt sich jetzt die wichtige Frage, welche *innere*, ursprüngliche Geschwindigkeitsverteilung dieser *äußeren* Erscheinungsform entspricht.<sup>2)</sup> Von der Lösung dieser Frage sind wir noch gerade soweit entfernt, wie von der Erklärung des normalen Photoeffekts überhaupt. Es kann sich daher hier nur um einzelne Schlußfolgerungen handeln, deren eventuelle Unsicherheit selbstverständlich keinen Zweifel an den experimentellen Ergebnissen bedingt.

$V_1$  sei die Geschwindigkeit (in Volt), welche das betreffende Elektron besitzt, *nachdem* es die erregende Lichtenergie aufgenommen hat, aber *bevor* es seine bisherige Lage oder Bahn im Atom wesentlich verlassen hat.  $V_2$  sei die Geschwindigkeit nach völligem Verlassen des Mutteratoms,  $V_3$  sei die Geschwindigkeit, mit welcher das Elektron die Materialgrenze erreicht,  $V_4$  endlich sei die Geschwindigkeit nach Überschreitung der Materialgrenze. Die Verteilungskurve der letzteren Geschwindigkeiten ist in den vorliegenden Arbeiten experimentell einwandfrei bestimmt.

Der gesamte Vorgang setzt sich also aus folgenden Stufen zusammen:

- a) die Aufnahme von Lichtenergie bis zu einem bestimmten Geschwindigkeitsbetrage<sup>3)</sup>;
- b) die Geschwindigkeitsänderung bis zum Verlassen des Atoms;

1) Vgl. P. Drude, Ann. d. Phys. 36. p. 549. 1889.

2) Diese prinzipiell so wichtige Unterscheidung findet sich bereits bei Hrn. Lenard, l. c. p. 182 ff.

3) Über diesen Teil des Vorganges haben die neueren Phosphoreszenzuntersuchungen Aufschlüsse gegeben (P. Lenard, Heidelb. Ak. 1913 A. 19, p. 37, 38 und 1914 A. 18, p. 45, 46).

- c) die Geschwindigkeits- und Richtungsänderung beim Passieren der Wirkungssphären fremder Atome bis zur Oberfläche;
- d) die Geschwindigkeits- und Richtungsänderung beim Überschreiten der Oberfläche.

Wir stellen jetzt im einzelnen folgende Fragen:

1. *Was ist bei einer ursprünglich einheitlichen Größe und beliebiger Richtung von  $V_2$  als Geschwindigkeitsverteilung von  $V_3$  senkrecht zur Oberfläche zu erwarten?*

Die Wirkung der fremden Atome auf das Elektron kann in völliger Absorption oder Ablenkung und Geschwindigkeitsänderung bestehen; die letztere werde nach allem bisher bekannten als Verzögerung vorausgesetzt. Entsprechend der starken Absorption des Lichtes und der Elektronen im Metall tragen hierbei die Atomschichten um so weniger zur Gesamtmenge bei, je tiefer sie liegen. Berücksichtigt man nur die ursprünglichen Richtungen, so treten die unverminderten Geschwindigkeiten der obersten Schicht in relativ größerer Menge auf, während die Elektronen der tiefer gelegenen Schichten im wachsendem Maße an Menge und Geschwindigkeit geschwächt werden.<sup>1)</sup> Auf diese Weise erhält man eine Verteilungskurve, welche nach größeren Geschwindigkeiten ganz steil, nach kleineren Geschwindigkeiten langsam abfällt.

Hierbei sind die Ablenkungen noch nicht berücksichtigt. Von der obersten Schicht kommen nämlich nur die in senkrechter Richtung emittierten Elektronen in Betracht; von den unteren Schichten aber auch schräg emittierte, welche auf ge-

1) Ursprünglich hoffte ich über die Rolle der verschiedenen tiefen Schichten auf Grund der Ladenburgschen Angaben über die Wirkungstiefe des lichtelektrischen Effekts (bei Ni bis acht Wellenlängen; vgl. Ann. d. Phys. 12, p. 576, 1903) durch Bestimmung des Einflusses der Lichtrichtung auf die Kurvenform gewisse Anhaltspunkte zu bekommen. Dieser Einfluß ergibt sich aber aus den Berechnungen der Herren Partzsch und Hallwachs (vgl. Ann. d. Phys. 41, p. 268 ff. 1913) als zu gering. Aus den betreffenden Zahlen (Absorptionskoeffizient der Elektronen in Gold gleich  $0,10^4 \mu\mu^{-1}$  und des Lichtes in Gold gleich  $0,059 \mu\mu^{-1}$ ) ergibt sich, daß bei senkrechter Inzidenz 25 Proz., bei Inzidenz unter  $45^\circ$  20 Proz. der Elektronen aus einer Tiefe jenseits  $8,6 \mu\mu$  kommen, falls man den Einfluß der Brechung noch nicht einmal in Rechnung setzt. Der Unterschied ist aber zu gering, um irgend etwas in der Kurvenform zu ändern. Das negative Resultat des betreffenden Versuches (Kap. I § 6) ist daher in dieser Beziehung nicht weiter zu verwerten.

krümmten Bahnen in das senkrechte Bündel eintreten, während die ursprünglich senkrecht zur Oberfläche emittierten Elektronen von dieser Richtung wieder abgelenkt sein können. Auf diese Weise beschreiben die aus tieferen Schichten kommenden Elektronen größere Wege als ihrem senkrechten Abstand von der Oberfläche entspricht und werden daher in noch höherem Maße an Menge und Geschwindigkeit geschwächt. Der oben skizzierte Charakter der Verteilungskurve würde sich also noch schärfer ausprägen.

Nimmt man dagegen, wie es weiter unten geschehen wird, keinen Geschwindigkeitsverlust bei der Reflexion des Elektrons an einem Atom an, so zeigt  $V_3$  keine Geschwindigkeitsverteilung sondern einen einheitlichen Wert.

2. Welche Änderungen sind an der Geschwindigkeitsverteilung von  $V_3$  beim Übergang zu  $V_4$  zu erwarten?<sup>1)</sup>

Der Übergang von  $V_3$  zu  $V_4$  entspricht dem Energieverlust beim Austritt aus dem festen Material (Bildkraft, Oberflächenarbeit). Es ist daher lediglich eine Verringerung aller Geschwindigkeiten um einen bestimmten konstanten Betrag zu erwarten. In der Darstellung der Geschwindigkeitsverteilung als Kurve bedeutet dies nichts anderes als eine Verschiebung des Nullpunktes zu höheren Geschwindigkeiten.

Zur Ermittlung dieses Energiesprunges sollte die Aufnahme der Geschwindigkeitsverteilung für schräge Emission dienen. Welche Änderung der Energieverteilungskurve würde bei Neigung der Emissionsrichtung auf  $45^\circ$  zu erwarten sein, unter der meist üblichen Annahme, daß die Befreiungsarbeit senkrecht zur Metalloberfläche im gewöhnlichen Sinne geleistet werden muß? Die Geschwindigkeitsverteilung werde hierbei nach allen Richtungen als gleichartig vorausgesetzt.

Der Potentialsprung sei  $\Pi$ , die anfängliche Lineargeschwindigkeit eines Elektrons sei  $v$ , seine Endgeschwindigkeit  $v'$ , seine Masse  $m$  und seine Ladung  $e$ . Dann ist:

$$\frac{m}{2} v'^2 = \frac{m}{2} v^2 - e \Pi,$$

$$v' = \sqrt{v^2 - \frac{2e\Pi}{m}},$$

wobei vorausgesetzt wird, daß  $\frac{m}{2} v^2 \geq e \Pi$ .

1) Hierüber vergleiche auch die ausführlichen Schlüssefolgerungen bei Hrn. Lenard, l. c. p. 175 ff.

Die Richtung der Geschwindigkeit ist geändert, da ja nur die zur Oberfläche senkrechte Komponente verkleinert wird. So entsteht in Fig. 11 rechte Seite, wo der äußere Radius

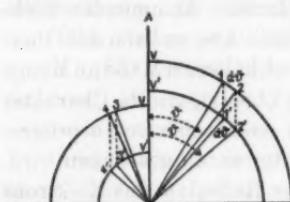


Fig. 11.

gleich  $v$ , der innere gleich  $v'$  sein soll, aus dem Bündel 12 das Bündel 12'. Auf der linken Seite ist das Verhalten einer ursprünglich kleineren Geschwindigkeit bei gleichem  $H$  dargestellt; dem Bündel 34 entspricht hier 34'. Die zugehörige Verteilung im Raum ergibt sich

durch Rotation der Figur um die Achse A. Bezeichnet man also mit  $\vartheta$  und  $d\vartheta$  Austrittswinkel und Bereich des ursprünglichen Bündels, mit  $\vartheta'$  und  $d\vartheta'$  Austrittswinkel und Bereich des austretenden Bündels, so ist die Raumdichte der Strahlung bei letzteren gedrückt im Verhältnis

$$\frac{d\vartheta \cdot \sin \vartheta}{d\vartheta' \cdot \sin \vartheta'}$$

Senkrecht zur Fläche erhält man also die ursprünglichen Elektronenmengen unvermindert; nimmt man dagegen die Geschwindigkeitsverteilung unter  $45^\circ$  zur Fläche auf, so erscheinen die Mengen verringert, da nach der Figur die gemessenen Bündel aus ursprünglich schmäleren Bündeln herühren, und zwar ist diese Verringerung um so größer je kleiner die ursprüngliche Geschwindigkeit war. Nimmt man daher eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung als gegeben an und vergleicht man die Kurve senkrechter Emission mit der Kurve schräger Emission, so müßte bei Umrechnung beider Maxima auf 100 die unter  $45^\circ$  aufgenommene Kurve gegen die größeren Geschwindigkeiten hin verschoben sein.

Die Rechnung ist in bezug auf die Kurven der Fig. 8 unter der Annahme eines Potentialsprunges von 0,5 Volt<sup>1)</sup> durchgeführt. Zuerst wird die ausgezogene Kurve, die der Geschwindigkeitsverteilung von  $V_4$  in senkrechter Richtung entspricht, durch Addition von 0,5 Volt auf die Geschwindigkeits-

1) Dieser Wert wird von Hrn. Lenard (l. c.) für eine Wirkungssphäre  $\varrho = 1 \cdot 10^{-6}$  mm berechnet.

Verteilung von  $V_3$  umgerechnet, welche die Elektronen vor dem Passieren der Oberfläche besaßen. Die so gefundene Verteilung wird dann als nach allen Seiten in gleicher Weise bestehend angenommen und aus ihr entsprechend dem Potentialprung von 0,5 Volt nach der graphischen Methode der Fig. 11 mittels des Faktors

$$\frac{d\vartheta \sin \vartheta}{d\vartheta' \sin 45^\circ}$$

die Geschwindigkeitsverteilung von  $V_4$  in der Austrittsrichtung von  $45^\circ$  berechnet. Die Rechnungsergebnisse sind in Fig. 8 als Y eingetragen und müßten sich, falls die Annahme eines Potentialsprungs von 0,5 Volt zuträfe, mit den starken Punkten decken. Dies ist nicht der Fall, da letztere exakt mit der ausgezogenen Kurve für senkrechte Emission zusammenfallen. Genau das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man die senkrechte und die schräge Emission bei schräger Bestrahlung (Kombination III und IV Kap. I § 6) vergleicht. Wir erhalten also das Gesamtresultat, daß ein eventuell senkrecht zur Materialoberfläche vorhandener Potentialsprung jedenfalls wesentlich kleiner als 0,5 Volt sein müßte.

Hiermit ist gleichzeitig nachgewiesen, daß eine verzögernde elektrische Doppelschicht fremder Herkunft an der bestrahlten Messingfläche nicht vorhanden war.

Dieses Resultat ist im ersten Augenblick überraschend, da die gewöhnliche Elektrostatik eine gewisse Arbeitsleistung für den Austritt des Elektrons aus dem Metall verlangt. Eine solche Arbeitsleistung liegt auch tatsächlich vor, bezieht sich aber stets nur auf die endgültige Entfernung des Elektrons von dem Mutteratom, oder von einem an dessen Stelle durch Überspringen der Kraftlinie getretenen anderen positiven Atom.<sup>1)</sup> Die übrigen Atome ändern nach unserem Resultate an der Austrittsarbeit nichts; man muß daher annehmen, daß jede Geschwindigkeitsänderung, welche ein Elektron bei Annäherung an ein Atom erleidet, bei seiner Entfernung wieder rückgängig gemacht wird. Auf diese Weise

1) Schon bei Hrn. Lenard (l. c.) wird die Oberflächenarbeit nicht in bezug auf die Materialgrenze im gewöhnlichen Sinne, sondern in bezug auf die einzelnen Atome berechnet. Betreffs der Vorstellung der singulären Kraftlinie vgl. P. Lenard, Äther und Materie. Heidelberg 1910.

wird die Identität der Kurven bei senkrechtem und schrägem Austritt unmittelbar verständlich.

3. Welche Rückschlüsse lassen sich aus der gefundenen Geschwindigkeitsverteilung von  $V_4$  auf die Geschwindigkeitsverteilung von  $V_3$  ziehen?

Aus der Beantwortung der Frage unter 1. folgt, daß die Geschwindigkeitsverteilung von  $V_4$  nicht aus einer ursprünglich einheitlichen Geschwindigkeit entstanden sein kann; die Elektronen müssen also schon nach Verlassen der Mutteratome eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung besessen haben.

Bei dem Vergleich dieser an sich unbekannten Geschwindigkeitsverteilung mit den experimentellen Kurven ist der Hauptnachdruck auf die in Fig. 2 nachgewiesene Tatsache zu legen, daß die gefundenen Verteilungskurven von  $V_4$  für verschiedene Absolutwerte eine Gleichheit der relativen Form zeigen, welche nicht auf Zufall beruhen kann. Wir haben jetzt die Wahl zwischen drei Annahmen:

a) Die relative Kurvenform von  $V_3$  für verschiedene Wellenlängen war ursprünglich verschieden; diese Verschiedenheit ist aber durch eine im entgegengesetzten Sinne ungleiche Beeinflussung der absoluten Werte zu volliger Identität gemacht worden.

b) Die relative Kurvenform von  $V_2$  für verschiedene Wellenlängen war ursprünglich gleich, die Beeinflussung der Elektronen war aber derart, daß sich die Form der Verteilungskurven für verschiedene Wellenlängen in einer solchen analogen Weise geändert hat, daß die Verteilung von  $V_4$  wieder für alle Wellenlängen die gleiche geworden ist.

c) Die Kurvenformen von  $V_3$  für verschiedene Wellenlängen sind mit den experimentellen Kurven von vornherein identisch gewesen.

Die Annahmen unter a) und b) sind bei der Kompliziertheit des Vorgangs — Absorption, Geschwindigkeitsverlust, Richtungsänderung — absolut unwahrscheinlich. Es bleibt daher nur die Annahme unter c). Daraus ergaben sich zwei Konsequenzen:

a) der Absorptionskoeffizient ist für kleine Elektronengeschwindigkeiten bis zu Null von der Geschwindigkeit unabhängig.

b) Beim Zusammentreffen der Elektronen mit Atomen tritt entweder völlige Absorption oder Reflexion ohne Geschwindigkeitsverlust ein.

Diese beiden Schlüsse stimmen aber mit der übrigen Erfahrung. Nach Hrn. Lenard<sup>1)</sup> und Hrn. Fr. Mayer<sup>2)</sup> ist der Absorptionskoeffizient in Gasen von 8—4 Volt bzw. herab bis zu 0,5 Volt von der Geschwindigkeit unabhängig, während das Resultat unter b) mit den neuesten Folgerungen der Herren J. Franck und G. Hertz<sup>3)</sup> übereinstimmt. Darnach tritt nämlich an den Molekülen des Quecksilberdampfes, d. h. eines Stoffes, welcher im flüssigen Zustande den normalen Photoeffekt zeigt, entweder Reflexion ohne Geschwindigkeitsverlust oder Absorption ein.

Insgesamt ergibt sich also aus der Beantwortung der Fragen 1—3, daß eine ursprüngliche innere Geschwindigkeitsverteilung besteht und daß diese im wesentlichen mit der experimentell gefundenen Verteilungskurve identisch ist.

#### *4. Welches sind die Gründe für das Bestehen einer Geschwindigkeitsverteilung?*

Es liegen hier zwei Erklärungsmöglichkeiten vor. Die erste beruht auf den Debye-Sommerfeldschen Schlußfolgerungen (l. c.), die allerdings in erster Linie auf den selektiven Photoeffekt zu beziehen sind, und aus denen wir hier daher nur den folgenden Gedankengang benutzen. Das natürliche monochromatische, den zeitlichen Phasen nach ungeordnete Licht wird nach Fourier als ein Nebeneinander spektral verschiedenen Lichtes aufgefaßt und auf diese Verteilung der Schwingungszahlen wird dann unmittelbar die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen zurückgeführt. Gegen diese Erklärung spricht die Form der Debye-Sommerfeldschen Kurve (vgl. Fig. 3), namentlich die Tatsache, daß sie bei der Geschwindigkeit Null mit einer von Null verschiedenen Menge beginnt. Dagegen

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, p. 714, 1903.

2) Fr. Mayer, Über sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen bei geringer Geschwindigkeit der Primärstrahlen und über deren Absorption. Diss. Heidelberg 1914.

3) J. Franck u. G. Hertz, Ber. d. D. Phys. Ges. **16**, p. 512. 1914. Über echte Elektronenreflexion überhaupt vgl. auch P. Lenard, Heidelb. Akad. 1914 A. 17, p. 20 u. ff.

würde die Debye-Sommerfeldsche Auffassung die Identität der Kurvenformen für verschiedene Absolutgeschwindigkeiten der Erklärung näher bringen.

Die zweite Auffassung steht im engen Zusammenhang mit dem Entstehen der Phosphoreszenzbanden. Während das Metallatom als solches, z. B. in Dampfform, nur bestimmte einheitliche Schwingungsdauern haben würde, zeigt es im Verbande des Phosphors eine wesentliche Variation der Schwingungsdauer, d. h. Bande. Diese Variation beruht auf der momentan verschiedenen Beeinflussung der Schwingungsdauer durch die wechselnde Gruppierung der in Wärmebewegung begriffenen Nachbaratome, wie sich u. a. aus dem Schmälerwerden der Bande bei sinkender Temperatur ergibt.<sup>1)</sup> Dieselben Ursachen, welche in dieser Weise die Schwingungsdauer, d. h. die bindenden Kräfte ändern, müssen auch auf die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Atom variierend wirken. Aus diesem Grunde würde also aus einer einheitlichen Geschwindigkeit  $V_1$  eine Geschwindigkeitsverteilung für  $V_2$  werden.

Für diese Auffassung spricht die relativ gute Übereinstimmung der „Borissow“schen Kurve (Fig. 3) mit der gefundenen Geschwindigkeitsverteilung, dagegen spricht die Schwierigkeit, auf diesem Wege die Identität der Kurvenform für verschiedene Absolutwerte zu begründen.

Vielleicht ist eine Kombination der beiden Auffassungen das richtigste, d. h. man müßte die Debye-Sommerfeldsche Kurve als das Gegebene annehmen und die Variation der Austrittsarbeit als zweites Moment hinzunehmen. Die Elektronenmengen der ursprünglichen Kurve werden auf diese Weise um so mehr geschwächt, je kleiner die zugehörigen Geschwindigkeiten sind, da im gleichen Maße auch die Anzahl der in Betracht kommenden Arbeitsbeträge sinkt. So müssen die kleineren Geschwindigkeiten verschwinden und die ganze Kurve nach höheren Geschwindigkeiten mit einem steileren Abfall verschoben werden, d. h. die Verteilung müßte sich der experimentellen Form nähern. Nur auf diesem Wege läßt sich das überraschende Resultat erklären, daß alle Verteilungskurven mit der Menge Null beginnen.

1) Vgl. P. Lenard, H. Kamerlingh-Onnes u. W. E. Pauli, Leiden Comm. Nr. 111. p. 21. 1909.

Wie weit bei dieser ganzen Auffassung die im Metall etwa vorhandenen Gasmoleküle zu einer Verringerung der Austrittsarbeit beitragen, soll hier nicht weiter erörtert werden. Wie groß die Verringerung der Austrittsarbeit durch die Nachbaratome tatsächlich sein mag, wird im nächsten Abschnitt berechnet werden.

5. Wie weit stimmen die Resultate dieser Arbeit mit dem Einsteinschen Ansatz überein?

Wir setzen hierbei, außer den experimentell gefundenen Beziehungen der §§ 1—3 des vorigen Kapitels die Richtigkeit unserer bisherigen Schlußfolgerungen voraus, nehmen also an, daß die gemessene äußere Geschwindigkeitsverteilung identisch ist mit der Verteilungsform, mit welcher die Elektronen das Atom verlassen haben.

Nach der Gleichung:

$$\varepsilon \cdot V = h \cdot v$$

ergibt sich, wenn man für  $h$  den Wert  $6,59 \cdot 10^{-27}$  Erg sec<sup>1)</sup> und für  $\varepsilon$  den Millikanschen Wert  $4,89 \cdot 10^{-10}$  C.G.S. einsetzt, folgende Tabelle:

Tabelle VII.

$\lambda \mu\mu$	$v/\text{sec}$	$V$	$V_m$	$V_{\max.}$	$V'_{\max.}$
400	$750 \cdot 10^{19}$	3,10	—	—	—
350	857	3,55	0,07	0,14	0,21
300	1000	4,14	0,42	0,84	1,26
250	1200	4,97	0,90	1,80	2,70
200	1500	6,21	1,62	3,24	4,86
186	1610	6,67	1,89	3,78	5,67

$V_m$  bedeutet hierin für Zink die mittleren,  $V_{\max.}$  die höchsten noch sicher konstatierten Geschwindigkeiten, wobei 4 Proz. des Maximalwertes der Kurve noch als einwandfrei gelten mag,  $V'_{\max.}$  endlich die äußerste überhaupt beobachtete Geschwindigkeitsgrenze. Zugrunde gelegt ist hierbei die obere Zinkgerade in Fig. 5 und die mittlere Verteilungskurve Fig. 2, so daß die individuellen Verschiedenheiten der einzelnen Beobachtungen schon ausgeglichen sind. Nach Fig. 2 kann rund  $V_{\max.} = 2 V_m$  und  $V'_{\max.} = 3 V_m$  gesetzt werden.

1) Vgl. J. Franck u. G. Hertz, l. c.

Annalen der Physik. IV. Folge. 45.

Sieht man also von der Debye-Sommerfeldsschen Verteilungskurve ganz ab, so ergibt sich, daß die beobachteten Geschwindigkeiten die betreffenden Einsteinschen Werte nirgends überschreiten, aus ihnen also durch Berücksichtigung von Arbeitsleistungen beim Austritt aus dem Atom erklärt werden könnten.

Über die Größe der Austrittsarbeit läßt sich nach den Überlegungen von Hrn. Lindemann<sup>1)</sup> ein gewisser Anhalt gewinnen. Es wird angenommen, daß das Elektron mit der Ladung  $e$  um den positiven Kern in einer Kreisbahn vom Radius des Atoms ( $r$ ) kreist. Hieraus berechnet sich die Austrittsarbeit zu  $e^2/2r$ , wobei für tetraedrische Lagerung<sup>2)</sup> der Atome

$$r = \frac{1}{2} \sqrt[6]{2} \sqrt[8]{\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Dichte} \cdot 8 \cdot 10^{28}}}$$

zu setzen ist. Für Kalium berechnet sich z. B. ein Radius von  $2,37 \cdot 10^{-8}$  cm und eine Austrittsarbeit von 3,0 Volt, wobei die Brauchbarkeit des Ansatzes durch eine sehr gut stimmende Berechnung der Eigenwelle des selektiven Photoeffekts bewiesen wird (438  $\mu\mu$  statt 435  $\mu\mu$  beobachtet). Für Zink und Gold erhält man in gleicher Weise  $r = 1,40$  bzw.  $1,45 \cdot 10^{-8}$  cm und die Austrittsarbeit zu 5,24 bzw. 5,06 Volt. Dieser relativ hohe Betrag, für welchen der Schwellenwert bei ursprünglich einheitlicher Geschwindigkeit und ohne Berücksichtigung der Nachbaratome unterhalb 250  $\mu\mu$  liegen würde, macht namentlich bei Zink eine ganz erhebliche Verringerung der Austrittsarbeit durch Nachbaratome wahrscheinlich und erklärt so die starke Beeinflussung des Photoeffekts beim Zink durch die Anwesenheit wirksamer Gase, d. h. solcher Gase, welche mit dem Zink eine lose Verbindung eingehen und daher vielleicht wirksamer sind als die benachbarten Zinkatome selbst.

1) F. A. Lindemann, Ber. d. D. Phys. Ges. 13. p. 482. 1911; vgl. auch Pohl u. Pringsheim, I. c. p. 91, 92.

2) Wir nehmen hier der Einfachheit halber diese Lagerung an, da über die wahre Lagerung der Metallatome leider noch keine exakten Bestimmungen vorliegen, während andererseits die große Dichte der Lagerung festgestellt ist. Vgl. auch die Zahlenwerte der Atomradien nach der Grüneisen'schen Theorie (P. Lenard, Heidelb. Akad. 1914 A. 17. p. 41):  $2,19 \cdot 10^{-8}$  cm für K, womit der oben angenommene Wert genügend übereinstimmt.

Während die bisherigen Überlegungen nur die qualitative Vereinbarkeit des Einsteinschen Gesetzes mit den Versuchen ergeben, ist von der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Schwingungszahl mehr zu erwarten, da die Austrittsarbeiten in erster Annäherung eine Verringerung aller Voltgeschwindigkeiten um den gleichen Betrag bedingen. Darauf beruht der bekannte Gedanke, die Steigung der ermittelten Kurven zum Vergleich mit dem Gesetz heranzuziehen.

Der Einsteinsche Ansatz lautet

$$V \cdot \varepsilon = h \cdot v - \Pi \varepsilon.$$

Diese Formel läßt sich umformen in

$$V \cdot \varepsilon = h \cdot v - h \cdot v_0,$$

wo  $v_0$  die Schwingungszahl des Schwellenwertes bedeutet. Daraus folgt *erstens*, daß  $V/v - v_0$  eine Konstante sein muß und *zweitens*, daß diese Konstante zahlenmäßig gleich  $h/\varepsilon$  sein muß.

Die erste Folgerung ist für Zink, Messing, Gold für die mittleren, in größter Menge vertretenen Geschwindigkeiten streng erfüllt (Kap. I, § 2), gilt aber gleichzeitig für jeden Punkt der Verteilungskurve, da diese ja nach Kapitel I, § 1 eine identische Funktion für alle Schwingungszahlen ist.

Über die Gültigkeit der zweiten Bedingung läßt sich dagegen erst dann eine Entscheidung treffen, wenn ein bestimmter Geschwindigkeitswert der Verteilungskurve zugrunde gelegt wird. Wählt man, was ohne spezielle theoretische Überlegungen am naheliegendsten ist, den Geschwindigkeitswert der maximalen Menge, so ergibt sich  $V/v - v_0$  die Kolumne 3 in der folgenden Tabelle.

Tabelle VIII.

Nr. nach Tabelle	Material	$\frac{V}{v - v_0}$	$\frac{V}{v - v_0} \cdot \frac{1}{0,7}$	$h/\varepsilon$
I	Zink	$0,81 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	
III		0,72	1,03	
VI	Messing	0,86	1,22	
VII		0,77	1,10	$1,88 \cdot 10^{-17}$
IV	Gold	0,91	1,29	
V		0,91	1,29	

Die Resultate entsprechen also der verlangten Größenordnung, erreichen aber selbst bei Gold nicht den richtigen Zahlenwert. Dies wäre nach der Debye-Sommerfeldschen Theorie so zu deuten, daß das Maximum der durch die Fouriersche Zerlegung ermittelten Verteilungskurve nicht mit dem Einsteinschen Wert für streng monochromatische (dauernd kohärente) Strahlung zusammenfällt, sondern bei einer im Verhältnis 0,7:1 kleineren Abszisse liegt. Danach würde das Zurückbleiben der berechneten Werte hinter  $h/s$  nicht überraschen. Wendet man das obige Zahlenverhältnis auf unsere Verteilungskurve an, so erhält man die wesentlich bessere Übereinstimmung der vierten Kolumne. Selbstverständlich müßte die Berechtigung dieses Verfahrens, welche hier nur auf einem Analogieschluß beruht, noch näher untersucht werden, sie ist aber, ebenso wie die Einsetzung des Geschwindigkeitswertes der Maximalmenge zweifellos größer, als wenn man einfach den höchsten Geschwindigkeitswert zur Prüfung heranzieht, wie dies vielfach bisher geschehen ist. Letzteres würde bei unseren Versuchen, wenn man  $V_{\max}$ . (Tab. VII) als reelle Höchstgrenze ansehen wollte (obwohl an sich ein asymptotischer Abfall viel wahrscheinlicher ist) für  $h/s$  einen fast doppelt zu hohen Wert von rund  $2,5 \cdot 10^{-17}$  ergeben.

Wir gelangen also zu folgender Gesamtvorstellung, welche teils durch die Versuchsergebnisse bewiesen ist, teils wenigstens nicht mit ihnen im Widerspruch steht. Die Auslösung der Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage im Atom erfolgt nach dem Einsteinschen Gesetz und nach der Debye-Sommerfeldschen Geschwindigkeitsverteilungsfunktion. Die so bedingte Geschwindigkeitsverteilung erleidet bei dem Austritt der Elektronen aus dem Atom eine nicht näher bekannte, je nach der Lage der Nachbarmoleküle variierende Veränderung, die auf die Elektronenmengen mit geringer Geschwindigkeit am stärksten einwirkt und im ganzen die Größenordnung von einigen Volt besitzt. Auf dem weiteren Wege bis zur Materialoberfläche wird sodann die Geschwindigkeit nicht mehr wesentlich verändert, indem die Elektronen aus den tieferen Schichten bei ihrem Zusammentreffen mit einem Atom entweder ganz absorbiert oder ohne Energieverlust reflektiert werden. Auch an der Materialoberfläche selbst findet kein Potentialsprung mehr statt,

der über den zur völligen Trennung aus dem Mutteratom für die betreffende Lage noch notwendigen Restbetrag der gesamten Abtrennungsarbeit hinausginge. Die auf diesen Voraussetzungen beruhende Geschwindigkeitsverteilung ist es dann, welche schließlich experimentell zur Messung gelangt.

#### Zusammenfassung.

##### I. Zur Untersuchung gelangten folgende Materialien:

Zink von 334—186  $\mu\mu$ ; Schwellenwert 363  $\mu\mu$ .

Messing von 285—186  $\mu\mu$ ; Schwellenwert 309—313  $\mu\mu$ .

Gold von 256—186  $\mu\mu$ ; Schwellenwert 263—275  $\mu\mu$ .

Kohle von 252—186  $\mu\mu$ ; Schwellenwert 263—266  $\mu\mu$ .

##### II. Versuchsresultate:

1. Die *Verteilungskurve* der Voltgeschwindigkeiten der in senkrechter Richtung von ein- und demselben Material emittierten Elektronen ist ihrer Form nach — bezogen auf die Abszisse der Maximalhöhe als Einheit — *unabhängig* von der Schwingungszahl des erregenden Lichtes (Kap. I, § 1).

2. Für Zink, Messing und Gold ist diese *Verteilungskurve* nahezu *identisch* (Kap. I, § 1).

3. Die *Verteilungskurve* ist also eine für den Photoeffekt *charakteristische Funktion*. Ihre Form wird mit fünf verschiedenen wahrscheinlichkeitstheoretisch oder physikalisch in Be- tracht kommenden Funktionen verglichen (Kap. I, § 1).

4. Die *Verteilungskurve* besitzt einen ganz flachen, wahrscheinlich asymptotisch verlaufenden An- und Abstieg. Eine bestimmte *Höchstgeschwindigkeit* besteht nicht (Kap. I, § 1).

5. Die *Voltgeschwindigkeiten* der in maximaler Menge auftretenden Elektronen sind bei Zink, Messing und Gold eine *lineare Funktion der Schwingungszahl* (Kap. I, § 2).

6. Das Versuchsmaterial reicht zum *Beweise* des unter 5. genannten Satzes aus; es wird nachgewiesen, daß die Darstellung nach dem *Quadrat* oder dem *Logarithmus* der Schwingungszahl einen unzweifelhaft *krummlinigen* Verlauf nimmt (Kap. I, § 2).

7. Die *Geraden* für Zink, Messing, Gold laufen in erster Annäherung *parallel* (Kap. I, § 2).

8. Die Sätze unter 5, 6, 7 gelten in gleicher Weise für den *Geschwindigkeitsbereich* („Breite“) der Kurven (Kap. I, § 3).

9. Der Punkt, auf welchen die Geraden hinzielen, ist gleichzeitig der *Schwellenwert* der lichtelektrischen Mengenwirkung. Die emittierte Elektronenmenge wird daher am Schwellenwert Null, indem gleichzeitig die *Ordinatenhöhen*, die *Abszisse* der *Maximalordinate* und der *Bereich der Geschwindigkeit* Null werden (Kap. I, § 2).

10. *Kohle* zeigt ein *abnormes* Verhalten, indem die Kurve der *Voltgeschwindigkeit* als Funktion der *Schwingungszahl* ein *flaches Maximum* besitzt (Kap. I, § 5).

11. Das Bemerkenswerte bei dem Verhalten der Kohle ist, daß der Verlauf des *Geschwindigkeitsbereichs* als Funktion der *Schwingungszahl* die gleiche Form besitzt wie der Verlauf der *Geschwindigkeit* selbst (Kap. I, § 5).

12. Bei *schräger Emission* der Elektronen ( $45^{\circ}$ ) tritt *keine merkliche Änderung* der Verteilungskurve auf (untersucht an *Messing*) (Kap. I, § 6).

### III. Schlüsse aus den Versuchsresultaten (Kap. II):

1. Der sukzessive Übergang der *ursprünglichen inneren Geschwindigkeit* zu der schließlich *gemessenen äußeren Geschwindigkeit* wird diskutiert.

2. Es wird gezeigt, daß die *ursprüngliche innere Geschwindigkeit nicht einheitlich* gewesen sein kann.

3. Es wird gezeigt, daß der *Potentialsprung* senkrecht zur Materialoberfläche im gewöhnlichen Sinne *erheblich geringer als 0,5 Volt* sein muß; daraus wird gefolgt, daß die *Austrittsarbeit* sich im wesentlichen allein auf das endgültige Verlassen des *Mutteratoms* bezieht.

4. Es wird gezeigt, daß die Verteilungskurve der *inneren Geschwindigkeiten* beim Verlassen des Atoms bis zum Austritt der Elektronen aus dem Material *nicht wesentlich geändert* wird. Dies führt zu der Folgerung, daß die Elektronen im Materialinnern beim Auftreffen auf ein Atom *entweder absorbiert* oder *ohne Energieverlust reflektiert* werden.

5. Das Bestehen einer Geschwindigkeitsverteilung wird auf die *Debye-Sommerfeldsche Spektralzerlegung* des natürlichen monochromatischen Lichtes und auf die variierte

*Beeinflussung der Austrittsarbeiten durch die Nachbaratome zurückgeführt.*

6. Es wird gezeigt, daß die *Kombination* des *Einstein-schen Gesetzes* mit der unter 5. charakterisierten *Verteilungsfunktion* ein annähernd richtiges *Gesamtbild* des normalen Photoeffekts liefert.

**IV. Nebenresultate:**

1. Der *Lenardsche „Knickpunkt“* wird als eine rein *geometrische* Konsequenz des *homogenen Feldes* nachgewiesen und damit seine Zurückführung auf *Elektronenreflexion* widerlegt (Kap. I, § 6).

2. Die *Unabhängigkeit* der Geschwindigkeitsverteilung von der *Lichtrichtung* bis zu  $45^\circ$  Abweichung von der Normalen wird bewiesen.

Zum Schlusse möchte ich Hrn. Geheimrat P. Lenard meinen herzlichsten Dank aussprechen für die große Freundlichkeit, mit der er die mühsame Korrektur des Textes und der Figuren bei dieser Arbeit, sowie dem zugehörigen Auszug in der Heidelberger Akademie während meiner Abwesenheit im Felde übernommen hat.

Heidelberg, Ende Juli 1914.

(Eingegangen 1. August 1914.)

2. *Zeeman-Effekte benachbarter Spektrallinien;*  
*von H. du Bois und G. J. Elias.*

Bekanntlich fanden die Herren Paschen und Back<sup>1)</sup>, daß zusammengedrängte Gebilde mehrfacher Spektrallinien sich in starken magnetischen Feldern bis zu etwa 40 Kilogauss wie eine einfache Linie verhalten können; schließlich verwandeln sie sich vielfach in ein einfaches Triplet, anstatt eine Superposition individueller Aufspaltungstypen darzubieten. Sie untersuchten u. a. die Linien des O<sub>2</sub> (394,7), des H<sub>2</sub> (H<sub>α</sub> und H<sub>β</sub>), sowie verschiedene Linien des Li, Na und K.

Im engen Anschluß daran konstatierte dann Hr. Zeeman<sup>2)</sup>, daß im Absorptionsspektrum Li 670,8 eine enge Doppellinie mit dem Abstande von ca. 0,03  $\mu\mu$  ist. Kürzlich fand ferner der Eine von uns<sup>3)</sup>, daß sogar jede der Absorptionslinien D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> sich ähnlich verhält, trotzdem sie freilich im Felde keine normalen Triplets liefern, sondern ein Quadruplett, bzw. ein Sextuplett.

Die Herren Wendt<sup>4)</sup> und Wali-Mohammad<sup>5)</sup> zeigten, daß gewisse Trabanten im Quecksilber-, Wismut- und Cadmiumspektrum bei Anwendung sehr starker Felder verschwinden.

Sodann fand Hr. Fortrat<sup>6)</sup> im Bandenspektrum bei Kohle, Stickstoff u. a. eine regulierende, vereinfachende Wirkung eines Feldes bis zu 40 Kgs. Auch studierte er das natürliche Natriumduoplett 285,3 bei Feldern bis zu 47,6, bzw. 49,4 Kgs., und fand eine Aufspaltung, die mit der nachstehend

1) F. Paschen u. E. Back, Ann. d. Phys. 39. p. 897. 1912; 40. p. 960. 1913.

2) P. Zeeman, Versl. Akad. Amst. 21. p. 1164. 1913; Researches in Magneto-Optics, p. 173. London 1913; deutsche Ausgabe, Leipzig 1914.

3) G. J. Elias, Versl. Akad. Amst. 22. p. 1888. 1914.

4) G. Wendt, Ann. d. Phys. 37. p. 585. 1912.

5) Ch. Wali-Mohammad, Ann. d. Phys. 39. p. 225. 1912.

6) R. Fortrat, Compt. rend. 156. p. 1459. 1607; 157. p. 636. 1913.

erwähnten Voigtschen Theorie gut übereinstimmt, wenn man im ganzen eine Verschiebung um  $0,003 \mu\mu$  vornimmt.

Ausgehend vom Lorentzschen Ansatz der Elektronenkoppelungen hat dann Hr. Voigt<sup>1)</sup> eine allgemeinere mathematische Behandlung beliebig komplizierter Systeme anzubahnen versucht. Er gelangte u. a. zu einer erfolgreichen Darstellung der stufenweisen Aufspaltungsstadien der *D*-Linien und der *Li*-Linie 670,8, welche mit der Erfahrung in gutem Einklang steht, wenn sie auch physikalisch wenig durchsichtig erscheint. Sodann behandelte er theoretisch die Auflösung (Zerfließung), Entstehung und Abstoßung von Linien im magnetischen Felde. Ferner entwickelte er auf Grund allgemeinerer Koppelungsschemata ein umfassenderes Gesetz an Stelle der Preston-schen Regel, welches an den erwähnten Beobachtungen über die Natriumdupletts 589,3, 330,3 und 285,3 gut bestätigt erscheint. Schließlich wurde das Auftreten inverser Zirkularpolarisation auf Grund der gleichen Annahmen gedeutet.

Von Hrn. Sommerfeld<sup>2)</sup> wurden kürzlich die Voigtschen Gleichungen vereinfacht, in der Absicht, eine Erschließung des physikalischen Verständnisses jener wesentlich phänomenologischen Theorie herbeizuführen. Endlich hat Hr. Schwarzschild<sup>3)</sup> neuerdings die ursprünglichen Lorentzschen Gleichungen dadurch erweitert, daß er unveränderliche intramolekulare Felder einführt, ähnlich den Ritzschen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit „doppelt normaler“, unter gewissen Labilitätsbedingungen sogar auch noch größerer Aufspaltungen.

Angesichts der dadurch zum Teil angebahnten Klärung verwickelter Zeeman-Effekte bei leuchtenden Dämpfen und des gesteigerten Interesses für derartige Erscheinungen glauben wir darauf hinweisen zu sollen, daß wir solche bereits vor 6 Jahren bei kristallinischen Substanzen in kryomagnetischen Feldern bis über 45 Kgs. vielfach beobachteten.<sup>4)</sup> Aus der

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 40. p. 376; 41. p. 403; 42. p. 210. 815. 1913; 43. p. 1137. 1914; 45. p. 457. 1914; vgl. auch W. Voigt u. H. M. Hansen, Phys. Zeitschr. 13. p. 217. 1912; H. M. Hansen, Ann. d. Phys. 43. p. 169. 1914.

2) A. Sommerfeld, Gött. Nachr. 9. p. 1. 1914.

3) K. Schwarzschild, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 16. p. 24. 1914.

4) H. du Bois u. G. J. Elias, Ann. d. Phys. 27. p. 233. 1908; 35. p. 617. 1911.

fast verwirrenden Mannigfaltigkeit der Erscheinungen griffen wir damals zunächst ziemlich willkürlich 16 Haupttypen heraus (l. c. § 7), von denen wir einige hier wörtlich abzudrucken uns gestatten.

- a) *Verwässerung.* a') *Verschärfung.*
- b) *Schwächung.* b') *Verstärkung.*
- c) *Auflösung (Verschwinden.)* c') *Entstehung.*
- d) *Verbreiterung.* d') *Verengerung (Vereinfachung).*
- e) *Aufhellung in der Mitte.* e') *Bildung eines dunklen Kernes.*
- f) *Verschiebung* (vorwiegend nach Violett).
- g) *Abstoßung* von Komponenten nach Rot oder Violett.
- h) *Duplett*; meist *unsymmetrisch* bezüglich der Stärke der Komponenten, indem die lang- oder kurzwelligere überwiegt; indessen treten auch *symmetrische Duplette* auf. Meistens ist die Mitte gegen die feldfreie Lage verschoben. Zuweilen scheint ein Duplett im Felde aus nichts zu entstehen.
- i) *Triplette*; meist *unsymmetrisch* in bezug auf Stärke und Abstände der Komponenten; in seltenen Fällen ganz *symmetrisch*; *entstehen auch aus Banden mit hellerem, bzw. dunklerem Kern.* Die beobachteten Triplett waren immer mehr getrennt als die normalen.
- m) *Erweiterung einer feld- m') *Verschmelzung* einer feld- freien, abschattierten freien, abschattierten Doppelbande. Doppelbande.*
- n) *Auflösung* der Nebenschattierung an einer oder beiden Seiten der Bande.

Beim longitudinalen Effekt wurde der Sinn der Zirkularpolarisation sowohl negativ wie auch positiv gefunden.

Außerdem wurden allerlei Kombinationen der Haupttypen untereinander beobachtet, ganz abgesehen von den durch Superposition bedingten, wesentlich von der Feldstärke abhängigen Zufallstypen.

Die kursivierten Typen entsprechen laut vorstehender Literaturübersicht den später von anderer Seite bei Dämpfen gefundenen, wobei uns prinzipiell keinerlei Unterscheidung für den speziellen Fall eines Kristalles erforderlich scheint.

Die Verbindungen der paramagnetischen Folge der seltenen Erden lieferten uns eine reiche Fülle solcher typischer Zeemaneffekte, in der buntesten Weise durcheinander gewürfelt; einige davon seien schließlich zur Erläuterung hier angeführt.

So haben wir feldfreie Doppelbanden beobachtet, die in einem starken Felde Triplette ergeben, welche unmöglich als eine Überlagerung zweier unabhängiger Duplette anzusehen sind, z. B. die Bande 523,5, bzw. 523,4 beim Hussakit und 519,8 beim (unreinen) Erbiumyttriumsulfat. Auch fanden wir mehrere Fälle feldfreier Doppelbanden, die sich in einem starken Felde in Duplette verwandelten, welche einen anderen Habitus zeigten als die feldfreien, z. B. der Komplex 650,0—650,6 beim Hussakit, der Komplex 536,65—536,9 beim (unreinen) Erbiumyttriumsulfat, die Banden 535,5 und 535,8 beim (unreinen) Erbiumnitrat.

Weiter beobachteten wir Fälle, wo im Felde eine Vereinfachung der Bandenstruktur eintritt, namentlich den von Hrn. Voigt l. c. abgeleiteten Fall, daß ein feldfreies Duplett sich im Felde zu einer einzigen Linie zusammenzieht. Beispiele dieser Art liefern die Banden 653,8—654,3 und 538,6 bis 539,0 beim Hussakit, während auch die Bande 650,0 bis 650,6 bei einer bestimmten Achsenlage dasselbe Verhalten zeigt.

Noch ein Fall gegenseitiger Beeinflussung scheint vorzuliegen bei den Banden 647,9, 648,3 und 648,9 des reinen Erbiumnitrats, in unserer Arbeit mit VII, VIII, IX bezeichnet. Die einander zugewandten Komponenten der Banden VII und IX sind weniger weit vom Schwerpunkte der feldfreien Banden entfernt als die anderseitigen, während die Bande VIII von der Bande VII scheinbar abgestoßen wird und bei Verstärkung des Feldes verschwindet. Ebenso scheint die Bande 650,55 (XI) von Bande 649,65 (X) abgestoßen zu werden.

Es wäre ein Leichtes, weitere, teilweise noch kompliziertere Fälle anzuführen, die auf einen gegenseitigen Einfluß benachbarter Banden deuten; die genannten dürften indessen bereits genügen, um darzutun, daß viele der „anomalen“ Zeemaneffekte bei den Absorptionsspektren kristallinischer Körper in analoger Weise aufzufassen sind, wie die bei leuchtenden Dämpfen gefundenen Erscheinungen. Folgendes möchten wir nur noch hierzu bemerken. Erstens ist es bei den auch

in flüssiger Luft noch verhältnismäßig breiten Absorptionsbanden, mit denen wir gearbeitet haben, schwierig, den Abstand der Komponenten genau zu messen, was die Deutung der Resultate erschwert. Zweitens sind die Abstände benachbarter Banden, die sich gegenseitig beeinflussen sollen, durchweg größer als die Abstände der feldfreien Duplette und Triplette bei den Dämpfen, wie sie kürzlich beobachtet wurden. Weil aber andererseits die Aufspaltungen selbst bei den von uns untersuchten Absorptionsbanden meistens auch weit größer sind als bei den Gaspektronen, so dürfte darin wohl kein Einwand erblickt werden gegen die Zulässigkeit der Annahme einer gegenseitigen Beeinflussung im Sinne der Koppelungshypothese. Die Trennungen können tatsächlich die 5- bis 10fache Größenordnung der normalen  $\delta\lambda/\lambda^2 = 0,094$  G (Kilogauss) erreichen und daher die Schwarzschildsche „doppelt normale“ Stufe weit übertreffen.

Berlin, Haarlem, Juli 1914.

(Eingegangen 14. August 1914.)

3. Über die Bewegung eines Gases in Kapillaren  
und in von parallelen Ebenen begrenzten  
Kändlen. Berichtigung;  
von **Ragnar Holm.**

Die in der Überschrift genannte Arbeit<sup>1)</sup> bedarf in zweierlei Hinsicht der Ergänzung und Richtigstellung. Erstens: Bei der Verwertung der Eichung des gebrauchten Manometers ist ein Fehler begangen worden, wodurch alle Druckangaben um genau 2 Proz. zu groß geworden sind. Demnach hat man sich die Kurven des Diagrammes 1 um 0,0086 Einheiten in der negativen Ordinatenrichtung verschoben zu denken. Wenn man hiernach mit Hilfe der Formel (H) aus den Messungen 1 und 2, die sich auf die Kapillare, deren Dimensionen am genauesten bestimmt worden sind, beziehen,  $\eta$  berechnet, so erhält man für Luft bei 19,5—19,9° C. und 757—758 mm, wenn  $\lambda = 0$ :

$$10^4 \cdot \eta = 1,813 \pm 0,010 \text{ C.G.S.}$$

und wenn  $\lambda = 0,000009$ :

$$10^4 \cdot \eta = 1,820 \pm 0,010 \text{ C.G.S.}$$

Diese  $\eta$ -Werte stimmen vorzüglich mit einigen neueren in einer Arbeit<sup>2)</sup> von H. Vogel zu einer Tabelle zusammengestellten  $\eta$ -Bestimmungen überein. Dies ist bemerkenswert, weil mein Resultat mit einer sehr kurzen Röhre gewonnen wurde. Die Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz machen sich, wie aus dem Diagramm 1 ersichtlich, früh merkbar, sind

1) R. Holm, Ann. d. Phys. 44. p. 81. 1914.

2) H. Vogel, Ann. d. Phys. 48. p. 1285. 1914.

aber offenbar bei den schwachen Strömungen der Beobachtungen 1 und 2 äußerst klein.

Eine zweite Ungenauigkeit in der betreffenden Arbeit besteht darin, daß die Trägheit der Luft vernachlässigt worden ist. Trotz dieser fehlerhaften Annahme stimmen indessen die Beobachtungen und Formeln recht gut überein. Das hat seinen Grund darin, daß die Trägheitseffekte des Gases sich gewissermaßen kompensieren. Man kann mit gewisser Annäherung annehmen, daß die gemessenen und in der Abhandlung allein berücksichtigten Druckdifferenzen  $\Delta p$  sich aus drei Summanden zusammensetzen:

$$(1) \quad \Delta p = \Delta_1 p + \Delta_2 p - \Delta_3 p,$$

wo  $\Delta_1 p$  den zur Beschleunigung des Gases vor dem Eintritt in den Kanal nötigen Überdruck,  $\Delta_2 p$  die Druckdifferenz zwischen den Mündungen des Kanals und  $\Delta_3 p$  den von dem ausströmenden Gas erzeugten Überdruck bedeutet.

In den Fällen (II) und (III) ist  $\Delta_1 p = \Delta_3 p$ , so daß, soweit die Formel (1) gültig ist, die Trägheitseffekte des Gases sich mit bezug auf  $\Delta p$  gänzlich kompensieren.

Im Falle (I) ist  $\Delta_3 p$  viel kleiner als  $\Delta_1 p$ . Für eine bestimmte Gaslamelle ( $z = \text{Konst.}$ ) gilt

$$\Delta_1 p - \Delta_3 p = \frac{\sigma_1 u_1^2}{2} - \frac{\sigma_3 u_3^2}{2}.$$

Nach Formel (B) (I) ist nun:

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dp}{dr} dr + \int_{r_1}^{r_2} \sigma u \frac{\partial u}{\partial r} dr &= \eta \int_{r_1}^{r_2} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} dr, \\ \therefore \quad \Delta_2 p + \left( \frac{\sigma_1 u_1^2}{2} - \frac{\sigma_3 u_3^2}{2} \right) &= \eta \int_{r_1}^{r_2} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} dr, \\ (2) \quad \therefore \quad \Delta p &= \eta \int_{r_1}^{r_2} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \cdot dr. \end{aligned}$$

Die Gleichung (2), die auch für die  $u$ -Funktion der Abhandlung gültig ist, deutet an, daß auch hier eine Kompensation der Trägheitseffekte vorliegt. Diese Gleichung kann

nämlich nur dadurch erfüllt werden, (allerdings nur annähernd, vgl. unten), daß die wirklichen  $\partial^2 u / \partial z^2$ -Werte dank der Wucht der strömenden Luft größer werden als sie nach der Theorie der Abhandlung infolge der am Kanal wirkenden Druckdifferenz  $A_1 p$  sein sollten, und zwar im Mittel ungefähr so groß werden wie nach der die Druckdifferenz  $A p$  benutzende Berechnung der Abhandlung. Allerdings kann die lamellare Bewegung und die Gültigkeit der Gleichung (2) streng genommen nicht vorhanden sein. Denn die lamellare Bewegung verlangt

$$u = \frac{y}{p^{1/n} r},$$

wo  $y$  eine Funktion von  $z$  allein ist. Durch Substitution in (2) ergibt sich eine eindeutige Bestimmung der Funktion  $y$ ; d. h. die wirkliche und die in der Abhandlung berechnete  $u$ -Funktion würden identisch sein. Dies ist nun aber unmöglich, denn die  $u$ -Funktion der Abhandlung genügt nicht der vollständigen Gleichung (B) (I).

Die für die Berechnungen der Abhandlung gemachte Voraussetzung der mit der  $z$ -Achse parallelen Isobarflächen ist natürlich hinfällig, sobald die Wucht der bewegten Luft zu berücksichtigen ist.

Es geht aus dem obigen hervor, daß man nur bei kleineren  $V$ -Werten eine Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen und den Formeln erwarten darf. Hieraus erklärt sich die krumme Gestalt der erhaltenen Kurven.

Bei den den gerade ausgezogenen Kurvenstücken gehörigen  $V$ -Werten dürfte man, Beobachtungsfehler ungerechnet, eine Übereinstimmung zwischen gemessenen und nach den Formeln (H) berechneten  $V$ -Werten auf etwa 1—2 Proz. erwarten können. Es gilt nämlich für die betreffenden Fälle

$$\frac{A_1 p}{A p} \leq 0,04.$$

$\left| \frac{V_{\text{ber.}} - V_{\text{beob.}}}{V_{\text{ber.}}} \right|$  muß aber nach dem obigen noch bedeutend kleiner als  $\frac{A_1 p}{A p}$  sein.

Es muß erwähnt werden, daß nach Kontrollversuchen zu beurteilen, die 2  $\alpha$ -Werte der Beobachtungen 65—74 um 2—3  $\mu$  zu groß sind.

Ich bin darauf aufmerksam gemacht worden, daß meine Formel (G) (III) schon von W. J. Fisher<sup>1)</sup> deduziert worden ist.

1) W. J. Fisher, Phys. Rev. 29. p. 149. 1909.

(Eingegangen 19. August 1914.)

4. Zur Theorie der Zustandsgleichungen;  
von M. B. Wagner.

(Teil der Leipziger Dissertation.)

1. Einleitung.

Die aus der Erfahrung gewonnene Clapeyronsche Zustandsgleichung für Gase<sup>1)</sup>  $p v = R T$  läßt sich bekanntlich auf mannigfache Weise aus molekulartheoretischen Voraussetzungen ableiten. Eine von den übrigen wesentlich verschiedene Begründung derselben soll in der folgenden Darstellung gegeben werden. Sie zeichnet sich vor den anderen durch besondere Kürze und Strenge aus.

Das Verhalten der wirklichen Gase entspricht nun lediglich innerhalb eines mehr oder minder beschränkten Gebietes obiger Zustandsgleichung. Um eine auch für andere Gebiete brauchbare Gleichung abzuleiten, sieht man sich genötigt, zwei prinzipiell wichtige Voraussetzungen in die Rechnungen einzuführen. Die erste besteht in der Annahme, daß die Moleküle eine nicht zu vernachlässigende Ausdehnung besitzen, die zweite in der Annahme, daß zwischen ihnen Kräfte wirksam sind. Der erste, der auf Grund solcher Voraussetzungen eine in vieler Hinsicht sehr nützliche Zustandsgleichung aufstellte, war van der Waals.<sup>2)</sup> Bezüglich der Moleküle nimmt er an, daß sie unendlich wenig deformierbare, vollkommen elastische Kugeln von bestimmtem Durchmesser sind, bezüglich der Kräfte, daß die Moleküle anziehend aufeinander wirken und daß der Wirkungsradius dieser Anziehungskraft, wiewohl von nur äußerst geringer Dimension, dennoch so groß ist, daß alle von den Nachbarmolekülen auf ein im Flüssigkeits- oder Gaskern befindliches Molekül ausgeübten Anziehungskräfte sich gegen-

1) Vgl. O. D. Chwolson, Lehrb. d. Phys. 1. p. 430.

2) J. D. van der Waals, Dissert. Leiden 1873.

seitig aufheben.<sup>1)</sup> Auf Grund dieser speziellen Voraussetzungen findet van der Waals in erster Annäherung die Zustandsgleichung in der Form:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R T.$$

Die van der Waalssche Ableitung ist in ihrer ursprünglichen Form recht wenig befriedigend.<sup>2)</sup> Die Mängel derselben veranlaßten van der Waals selbst wie andere Physiker, sie zu verbessern. Diese Versuche führten zu einer wesentlichen Umgestaltung derselben. Letztere wurde aber lediglich durch eine strengere Berücksichtigung der Ausdehnung der Moleküle bewirkt, während der Einfluß der Waalsschen Kohäsionskräfte auf die Gestalt der Zustandsgleichung trotz vermeintlich strengster Rücksichtnahme der gleiche blieb wie in der ersten Ableitung. Als schließliches Resultat aller dieser unter den van der Waalsschen Annahmen ausgeführten Untersuchungen ergab sich die Gleichung

$$(1) \quad \left( p + \frac{a}{v^2} \right) v = R T \left( 1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^3} + \dots \right).^3)$$

Diese Gleichung nimmt für sich völlige Strenge der Ableitung in Anspruch. Alle Abweichungen zwischen ihr und der Erfahrung hat man auf die Unzulänglichkeit der Voraussetzungen zurückzuführen.

Der Anspruch auf Strenge, den man für die Ableitung obiger Gleichung erhebt<sup>4)</sup>, ist indessen, wie im folgenden nachgewiesen wird, nicht berechtigt. Gleichung (1) stellt immer noch eine nur rohe Annäherung an die strenge Form der Zustandsgleichung dar.

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 5.

2) Vgl. hierzu die Boltzmannsche Kritik: Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 12 u. 18, insbesond. die Anm. auf p. 14.

3) Vgl. J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten p. 164; obige Gleichung stellt eine unwesentliche Abänderung der dort gegebenen Zustandsgleichung dar.

4) L. Boltzmann weist in seinen „Vorlesungen über Gastheorie“ 2., Anm. p. 14, nach einer Kritik der van der Waalsschen Methode darauf hin, daß er im V. Abschnitt seines Buches eine Ableitung der Waalsschen Formel geben werde, gegen welche alle Einwände nicht erhoben werden können, die man gegen jene Methode geltend machen kann.

Als die sicherste Methode<sup>1)</sup> zur Aufstellung von Zustandsgleichungen gilt die, welche den Satz vom mittleren Virial zum Ausgangspunkt der Betrachtungen wählt. Übrigens wird im folgenden nachgewiesen werden, daß dieser von Clausius aufgefundene Satz unter den bei unseren Molekularsystemen herrschenden Bedingungen nicht nur, wie bisher angenommen, für ein mehr oder minder langes Zeitintervall Gültigkeit besitzt, sondern auch für jeden Zeitpunkt in diesem Intervall. Mittels des Clausiusschen Virialsatzes leitet nun Boltzmann obige Zustandsgleichung ab. Dieser Ableitung haftet indessen ein Irrtum an, und es ist sehr merkwürdig, daß der selbe allen Physikern, die sich mit seiner kinetischen Gastheorie beschäftigten, entgehen konnte. Ja, noch rätselhafter mutet es uns an, daß mancher Physiker nach ihm bei ähnlichen Entwickelungen in denselben Fehler verfiel<sup>2)</sup>, und doch ist letzterer ziemlich offenkundig, da bereits die anschauliche Vorstellung der von Boltzmann geforderten Verhältnisse — wie wir sie später geben wollen — den Boltzmann unterlaufenen Fehler erkennen läßt.

Vorausgreifend will ich gleich anführen, daß das Versehen Boltzmanns in seiner Ableitung des Virials der Waalsschen Anziehungskräfte<sup>3)</sup> liegt. Die verhängnisvolle Folge der späten Aufklärung dieses Irrtums halte ich für eine schwere Hemmung für die Entwicklung der Zustandsgleichung.

Wir besitzen vorläufig leider nur zwei aus bestimmten Voraussetzungen ganz streng abgeleitete Zustandsgleichungen:

1. die Zustandsgleichung für ideale Gase

$$p v = R T$$

und

2. die Zustandsgleichung von Reinganum<sup>4)</sup> für schwach komprimierte Gase

$$\left( p + \frac{f(T)}{v^3} \right) v = R T \left( 1 + \frac{b}{v} e^{\frac{c}{T}} \right),$$

1) J. P. Kuenen, l. c. p. 219.

2) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 22. p. 81; 24. p. 118 u. G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 21. p. 497.

3) L. Boltzmann, l. c. 2. p. 151 ff.

4) M. Reinganum, Drudes Ann. 6. p. 533 ff.; 10. p. 334 ff.

eine gewiß recht geringe Ernte im Vergleich zu der auf diesem Gebiet verwendeten Energie.

Eine dritte, ebenfalls präzis entwickelte Zustandsgleichung erhalten wir aus den van der Waalsschen Voraussetzungen nach Beseitigung des Boltzmannschen Fehlers. Sie hat die Gestalt

$$p v = R T e^{-\frac{f(v)}{R T}} \left[ 1 + \left\{ \frac{b}{v} e^{-\frac{f(v)}{R T}} \right\} + \alpha_1 \left\{ \frac{b}{v} e^{-\frac{f(v)}{R T}} \right\}^2 + \dots \right],$$

worin  $f(v)$  eine vom Attraktionsgesetz der Moleküle abhängige Volumfunktion darstellt. Zur Ableitung dieser Zustandsgleichung wird aber nicht der Virialsatz verwendet, dessen Benutzung zu verwickelte Rechnungen erfordern würde, sondern eine neue Methode ausgearbeitet, deren mathematisch-physikalische Grundlagen Boltzmann selbst lieferte. Es sei übrigens erwähnt, daß Dieterici in mehreren Abhandlungen<sup>1)</sup> auf die Unhaltbarkeit der Boltzmannschen Zustandsgleichung und auf den neuen von uns eingeschlagenen Weg hinweist. Seine Ausführungen verzichten aber auf die von uns geforderte Strenge und bewahren darum mehr den Charakter wertvoller Andeutungen.

In einem besonderen Abschnitt wird noch der Versuch unternommen, unter der Annahme einer kontinuierlichen Ausbreitung der Materie eine Zustandsgleichung abzuleiten.<sup>2)</sup> Sie erhält die Form

$$p v = R T e^{\frac{F(v)}{R T}}.$$

$F(v)$  bedeutet hier ebenfalls eine vom Attraktionsgesetz der Materie abhängige Volumfunktion.

In einer Schlußbetrachtung wird schließlich mittels der Thermodynamik der Nachweis geliefert, daß anziehende Kräfte von Seiten der Wand auf den im Gefäß eingeschlossenen Stoff keinerlei Einfluß auf die Zustandsgleichung ausüben, letztere

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 66. p. 826; 69. p. 685; Drudes Ann. 5. p. 51. Wien-Planck, Ann. d. Phys. 35. p. 220.

2) Vgl. hierzu R. D. Kleemann, Phil. Mag. (6) 22. p. 566; (6) 21. p. 88. Der Ausgangspunkt seiner Betrachtungen über die kontinuierliche Ausbreitung der Materie ist indessen von dem unsrigen verschieden.

vielmehr die Gestalt beibehält, die bei Abwesenheit der ersten ermittelt wird.

Nach der Molekulartheorie bestehen alle Stoffe aus räumlich diskreten Teilen, sogenannten Molekülen, von mehr oder minder verwickeltem Bau, zwischen welchen Kräfte wirksam sind. Zwecks mathematischer Zugänglichkeit ist man vielfach veranlaßt, vereinfachte Annahmen über den Bau und die Wirksamkeit der Kräfte einzuführen.

Bis auf die in 4 unter B) gegebenen Betrachtungen habe ich allen meinen Entwickelungen, die sich lediglich auf das Verhalten eines in einem Gefäß eingeschlossenen Stoffes beziehen, folgende Voraussetzungen zugrunde gelegt:

A) bezüglich der Moleküle und der Wirksamkeit der zwischen ihnen tätigen Kräfte.

1. Alle Moleküle haben dieselbe Masse  $m$ .
2. Alle Moleküle sind Kugeln vom gleichen Durchmesser  $\sigma$ .
3. Bei einem Abstand  $\varrho > \sigma$  der Mittelpunkte zweier Moleküle ist eine Abstoßungskraft  $f_1(\varrho)$ , die eine Funktion dieses Abstandes ist, in der Richtung der Verbindungsline ihrer Mittelpunkte wirksam.
4. Für  $\varrho = \sigma$  ist  $f_1(\sigma) = \infty$ .
5. Für  $\varrho \geq \sigma + \varepsilon$  ist  $f_1(\varrho) = 0$ .
6.  $\varepsilon$  ist im Vergleich zu  $\sigma$  verschwindend klein.
7.  $f_1(p)$  ist weder von der Größe noch von der Richtung der Geschwindigkeiten der beiden Moleküle abhängig.
8. Bei einem Abstande  $\varrho$  der Mittelpunkte zweier Moleküle wirke außerdem in der Richtung ihrer Verbindungsline eine Anziehungskraft  $f_2(\varrho)$ , die ebenfalls eine Funktion des Abstandes  $\varrho$  ist.
9. Für  $\varrho = \sigma$  hat dieselbe einen konstanten endlichen Wert,  $f_2(\sigma) = \text{konstant}$ .
10. Für  $\varrho \geq \varrho_2$  ist  $f_2(p) = 0$ .
11.  $\sigma$  ist im Vergleich zu  $\varrho_2$  verschwindend klein.
12.  $f_2(\varrho)$  ist von der Größe und Richtung der Geschwindigkeiten der beiden Moleküle unabhängig.

B) bezüglich des Gefäßes, der Wand und der Wechselwirkung zwischen ihr und den Molekülen.

13. Das den Stoff enthaltende Gefäß hat die Gestalt eines Parallelepipeds von den Kanten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ , mithin vom Volumen  $v = \alpha \cdot \beta \cdot \gamma$ .
14. Die Wände sind vollkommen starre Flächen.
15. Ein im Mittelpunktsabstand  $r$  von der Wand befindliches Molekül übt eine Abstoßungskraft  $f(r)$  auf die Wand aus, die eine Funktion dieses Abstandes ist.
16. Für  $r = \frac{\sigma}{2}$  ist  $f\left(\frac{\sigma}{2}\right) = \infty$ .
17. Für  $r \geq \frac{\sigma}{2} + \delta$  ist  $f(r) = 0$ .
18.  $\delta$  ist im Vergleich zu  $\sigma$  verschwindend klein.
19. Die Kraft  $f(r)$  ist unabhängig von der Richtung und Geschwindigkeit des Moleküls.

C) bezüglich des ganzen Systems.

20. Das Parallelepiped enthalte ein Grammol  $M$  des Stoffes.
21. Die Anzahl  $n$  der Moleküle dieser Stoffmenge sei ungeheuer groß.
22. Betreffs der Verteilung der Geschwindigkeiten über die Moleküle herrscht das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz.
23. Bezuglich der Anordnung der Moleküle über den Raum des Gefäßes herrscht dauernd der wahrscheinlichste Verteilungszustand.
24.  $\varepsilon$  ist so klein, daß selbst bei sehr dichten Verteilungszuständen der Moleküle der gleichzeitige Zusammenstoß von mehr als zwei Molekülen verschwindend selten kommt.
25. Der Druck  $p$ , den der Stoff auf die Flächeneinheit der Wand ausübt, ist gleich der Summe der auf die Wand ausgeübten Abstoßungskräfte  $f(r)$  sämtlicher mit ihrem Mittelpunkt senkrecht über der Flächeneinheit befindlichen Moleküle, die zwischen den Abständen  $\sigma/2$  und  $\sigma/2 + \delta$  von der Wand enthalten sind.

26. Die Temperatur  $T$  des Stoffes ist proportional dem Mittelwert des Quadrates der Geschwindigkeiten aller  $n$ -Moleküle und zu setzen:

$$T = \frac{n \cdot m}{3R} \cdot \bar{c^2},$$

wenn  $\bar{c^2}$  besagten Mittelwert und  $R$  die universelle Gaskonstante bedeuten.

Aus diesen Voraussetzungen lassen sich einige wichtige Schlußfolgerungen ziehen.

Wählt man drei der zusammenstoßenden Kanten des Parallelepipeds als  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Achse und bezeichnet die Koordinaten der  $n$ -Molekülmittelpunkte der Reihe nach mit  $x_1 y_1 z_1$ ,  $x_2 y_2 z_2 \dots$ ,  $x_n y_n z_n$ , so folgt aus Voraussetzung 21. und 23., daß die Summen

$x_1 + x_2 + \dots + x_n$ ,  $y_1 + y_2 + \dots + y_n$  und  $z_1 + z_2 + \dots + z_n$  konstante, von der Zeit unabhängige Größen sind. Das gleiche gilt dann auch von den Summen der Quadrate der Koordinaten. Es ist also

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_n^2 = \text{konst.}$$

$$y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots + y_n^2 = \text{konst.}$$

$$z_1^2 + z_2^2 + z_3^2 + \dots + z_n^2 = \text{konst.}$$

Legen wir nämlich parallel zu den Koordinatenebenen  $yz$ ,  $xz$  und  $xy$  in gleichen Abständen  $dx$ ,  $dy$  und  $dz$  voneinander Ebenen durch das Parallelepiped, so muß auf Grund der Voraussetzungen 21. und 23. die Anzahl Moleküle innerhalb zweier benachbarten Ebenen sich konstant erhalten. Das gleiche gilt für alle übrigen Ebenenpaare, woraus die Unveränderlichkeit obiger Summen folgt.

Man kann übrigens diesen Satz auch aus den Bedingungen des dynamischen Gleichgewichtes ableiten. Dieses fordert, daß die Anzahl Molekülmittelpunkte, welche in einem gegebenen, noch so kleinen Zeitabschnitt durch die beiden Ebenen in das Ebenenpaar eintreten, gleich der der aus ihm in derselben Zeit durch dieselben Ebenen austretenden ist. Die in einem Ebenenpaar enthaltene Anzahl Molekülmittelpunkte ist infolgedessen im Gleichgewichtszustand des Systems in der Zeit unveränderlich.

Infolge der Wirksamkeit der Kräfte  $f_1(\varrho)$ ,  $f_2(\varrho)$  und  $f(r)$  einerseits und der Ausdehnung der Moleküle andererseits ist indessen die Anzahl der in einem Ebenenpaar enthaltenen Molekülmittelpunkte mit der Lage desselben im Parallelepiped veränderlich. Erst von einem gewissen Abstand  $r_3$  von den Wandflächen ab, der im Vergleich zu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  verschwindend klein sein soll, wird man bis auf zu vernachlässigende Unterschiede jene Anzahl als konstant betrachten dürfen.

Das gesamte Gefäßinnere, in welchem der Stoff überall dieselbe Verteilungsdichte besitzt, und welches wir also erhalten, wenn wir in das gegebene Parallelepiped ein ähnliches konstruieren, dessen Wände einen Abstand  $r_3$  von denen des ursprünglichen besitzen, wollen wir Stoffkern oder kurzweg Kern nennen. Die Stoffschicht an der Wand hingegen, deren Dichte veränderlich ist, bezeichnen wir als Wandschicht.

## 2. Prüfung der bisherigen Ableitungen des Anziehungsgliedes.

Ist das Volumen unseres Parallelepipseds so groß, daß das Verhältnis des von den Molekülen eingenommenen Raumes zu dem des von ihnen nicht beanspruchten verschwindend klein wird, und ist in jedem Augenblick die Anzahl Fälle, bei denen ein oder mehrere Moleküle sich in der Wirkungssphäre der Anziehungskraft eines anderen befinden, ebenfalls verschwindend klein, so erhalten wir nach der kinetischen Gastheorie als Beziehung zwischen  $p$ ,  $v$  und  $T$  für unseren Stoff die Zustandsgleichung

$$p v = R T.$$

Sind die beiden angegebenen Vernachlässigungen nicht statthaft, so muß die Zustandsgleichung zwei entsprechende Korrekturen erfahren. Beide Korrekturen werden in der Form von Addenden oder Faktoren zu  $p$ ,  $v$  oder  $T$  in die obige Beziehung eingehen.

Diese neuen Glieder der Zustandsgleichung wollen wir nach dem Vorgang von Kuenen, je nachdem sie von den Anziehungskräften der Moleküle oder deren Ausdehnung Rechenschaft geben, Anziehungs-, resp. Volumkorrektionsglied nennen.

Auf Grund der Voraussetzungen 8., 9., 10., 11. und 12., der Einleitung kommen betreffs der Resultante aller auf irgend

ein im Stoffkern befindliches Molekül wirkenden Anziehungs-kräfte der in der Wirkungssphäre dieses Moleküls enthaltenen Moleküle je nach der Dichte des Stoffes zwei Fälle in Betracht: die Resultante ist für jedes Molekül des Stoffkernes Null, oder sie ist für einen mehr oder minder großen Prozentsatz derselben von Null verschieden. Der erste Fall liegt vor, wenn die Dichte  $D = M/v$  des Stoffkernes einen gewissen Wert  $D_1$  übersteigt, der zweite hingegen, wenn die Dichte unter diesen Wert sinkt. Dieser Wert  $D_1$  der Dichte ist natürlich nicht empirisch gegeben. Er wird nur eingeführt, um eine möglichst präzise Scheidung der untersuchten Zustände von den nicht in die Rechnung einbezogenen zu bewirken. Im allgemeinen hat man das Anziehungsglied für den ersten Fall berechnet, so van der Waals, Boltzmann, Kuenen. Für den Fall, daß  $D < D_1$  ist, liegt nur eine Ermittelung des Anziehungsgliedes vor, die von Reinganum. Wir wollen nun nachweisen, daß mit Ausnahme der Berechnungsweise von Reinganum die bisherigen Ableitungen des Attraktionsgliedes durchaus nicht einwandfrei und zum Teil fehlerhaft sind.

Ist  $D > D_1$ , so erfährt jedes Molekül der Wandschicht eine zur Wand senkrechte und nach dem Stoffkern gerichtete Anziehungskraft  $F(r)$ , die eine Funktion des Abstandes  $r$  des Molekülmittelpunktes von der Wand ist.  $F(r)$  ist die algebraische Summe sämtlicher zur Wandfläche senkrechten Komponenten der Anziehungskräfte, welche die in der Wirkungssphäre des erwähnten Moleküls enthaltenen Moleküle ausüben. Für  $r \geq r_s$  ist  $F(r) = 0$ . Für  $r = \varrho/2$  hat  $F(\varrho/2)$  einen endlichen konstanten Wert.

#### A) Methode von van der Waals.

Mit einer Flächeneinheit der Wand als Basis konstruieren wir in unserem Parallelepiped einen nach dem Kern gerichteten geraden Zylinder von der Höhe  $r_s$ . Die Summe der Anziehungskräfte auf alle im Zylinder enthaltenen Moleküle bezeichnen wir mit  $p_r$ . Van der Waals setzt nun voraus, daß der Druck  $p$  des mit Anziehungskräften der Moleküle begabten Stoffes auf die Flächeneinheit der Wand vermehrt um  $p_i$  gleich dem Drucke  $p_g$  ist, den der Stoff auf die Wand einheit ausüben würde, falls zwischen den Molekülen keine

Attraktion wirksam wäre.<sup>1)</sup> Er führt also die Beziehung ein

$$p_g = p + p_r$$

Die Berechtigung dieser Beziehung hat indessen van der Waals nicht erwiesen. Das ist der erste Einwand, den man gegen seine Beweisführung erheben kann.

Außerdem ist aber die Dichte  $b$  des Stoffes innerhalb der Wandschicht in einem bestimmten Abstand von der Wand, infolge der Wirksamkeit der Kräfte  $F(r)$ , eine Funktion dieses Abstandes und mithin gegen seine Theorie durchaus verschieden von der im Stoffkern. Und das ist der zweite Einwand, den man gegen seine Ableitung des Anziehungsgliedes geltend machen kann.

#### B) Methode von Boltzmann.

Boltzmann liefert im V. Abschnitt des zweiten Teiles seiner „Vorlesungen über Gastheorie“ eine Ableitung des Virials der Anziehungskräfte der Moleküle.

Man kann zunächst leicht aus folgender Betrachtung die Unzulässigkeit seiner Berechnungsweise erkennen.

Wir denken uns unser Parallelepiped mit dem darin enthaltenen Stoff von gleichem Stoff derselben Dichte und Temperatur umgeben. Die Dicke der Wand unseres Parallelepipseds sei im Vergleich zu  $\rho_s$  verschwindend klein. Dann werden ausnahmslos alle, auch die in unmittelbarer Nähe der Innenseite der Wandfläche befindlichen Moleküle keine durch die Waalsschen Kohäsionskräfte bedingte Anziehung in irgendwelcher Richtung erfahren. Der Stoff im Parallelepiped verhält sich demnach genau so, wie wenn die Attraktionskräfte nicht vorhanden wären. Es muß also für denselben notwendigerweise die Zustandsgleichung bestehen:

$$p v = T R \left( 1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^3} + \dots \right),$$

worin  $b$  das Vierfache des Volumens aller Moleküle und  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  usw. von  $p$ ,  $v$  und  $T$  unabhängige mit Ausnahme des ersten allerdings noch nicht bekannte Koeffizienten bedeuten.

Nach Boltzmann erhält man indessen unter den ge-

1) Vgl. L. Boltzmann, I. c. II. p. 5.

gebenen Bedingungen die Zustandsgleichung des Systems in der Form

$$\left(p + \frac{a}{v}\right)v = RT \left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^3} + \dots\right),$$

welcher Ausdruck offenbar sich nur dann mit dem obigen deckt, wenn hierin  $a = 0$  ist. Boltzmann hatte — nach unserer Terminologie —  $a$  für

$$\frac{1}{3m^2} \iiint \varrho f_2(\varrho) dx dy dz$$

eingeführt. Unsere Betrachtung ergibt demnach, daß

$$\frac{1}{3m^2} \iiint \varrho f_2(\varrho) dx dy dz = 0$$

sein muß und nicht etwa, wie Boltzmann versehentlich annimmt, einen von Null verschiedenen Wert darstellt.<sup>1)</sup> Es läßt sich übrigens noch auf eine andere Art nachweisen, daß

$$\iiint \varrho f_2(\varrho) dx dy dz = 0$$

ist.

Das Virial der Anziehungskräfte aller in einem Volumenelement  $dx_1 dy_1 dz_1$  enthaltenen Moleküle auf alle übrigen findet Boltzmann gleich

$$-\frac{D^2}{m^2} dx_1 dy_1 dz_1 \iiint \varrho f_2(\varrho) dx dy dz.$$

Dieses Virial ist aber andererseits

$$x \cdot \Sigma X + y \cdot \Sigma Y + z \cdot \Sigma Z,$$

wobei  $\Sigma X$ ,  $\Sigma Y$  und  $\Sigma Z$  die Summen der Komponenten sämtlicher Anziehungskräfte auf die in  $dx_1 dy_1 dz_1$  enthaltenen Moleküle und  $x$ ,  $y$  und  $z$  die Koordinaten dieses Volumelementes sind. Nun haben  $\Sigma X$ ,  $\Sigma Y$  und  $\Sigma Z$  auf Grund der Voraussetzung  $D > D_1$  einzeln den Wert Null. Mithin ist auch

$$x \cdot \Sigma X + y \cdot \Sigma Y + z \cdot \Sigma Z = 0$$

und infolgedessen auch

$$-\frac{D^2}{m^2} dx_1 dy_1 dz_1 \iiint \varrho f_2(\varrho) dx dy dz = 0,$$

welche Beziehung auf unsere obige Behauptung führt.

1) L. Boltzmann, l. c. II. p. 152.

Noch offensichtiger wird der von Boltzmann begangene Fehler in der modifizierten Ableitung des Anziehungsgliedes von Sutherland und Bakker.<sup>1)</sup> Statt das Virial auf die in einem Volumelement eingeschlossene Anzahl von Molekülen zu beziehen, berechnen sie das Virial in bezug auf ein einziges Molekül und finden dafür

$$-\frac{2\pi}{v} \int_{\sigma}^{\infty} \varrho^3 \cdot f_2(\varrho) d\varrho.$$

Dieses Virial können wir aber wie oben auch durch

$$x \cdot \Sigma X + y \cdot \Sigma Y + z \cdot \Sigma Z$$

zum Ausdruck bringen. Die Waalsschen Kohäsionskräfte liefern nur für  $D > D_1$

$$\Sigma X = \Sigma Y = \Sigma Z = 0,$$

und mithin wird auch

$$\int_{\sigma}^{\infty} \varrho^3 \cdot f_2(\varrho) d\varrho = 0.$$

Sowohl Boltzmann wie Sutherland und Bakker übersehen, daß jedem Differential ihrer Integrale stets ein gleiches, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen versehenes zugeordnet ist.

Man könnte gegen die letzten Beweisführungen schließlich noch einen Einwand erheben.

Weinstein („Thermodynamik und Kinetik der Körper“ I, p. 370) verwirft deshalb van der Waals' Berechnung des Anziehungsvirials — letzterer leitet dasselbe lediglich aus den Wirkungen der Kohäsionskräfte an der Wandschicht ab und setzt das Virial des Stoffkernes gleich Null — weil, wie Weinstein meint, wenn sich auch im Produkt der Mittel der Koordinaten und Kräfte die Kräfte aufheben, sie es im Mittel des Produktes dieser Größen nicht zu tun brauchen.

Dieser Einwand, der mir nicht recht stichhaltig erscheinen will, wird aber jedenfalls hinfällig, sobald erwiesen ist, daß der Virialsatz bei einem den Voraussetzungen 21. und 23. gehorchnenden Molekularsystem nicht allein für eine mehr oder

1) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 22. 81; 24. 118; S. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 21. 497.

minder lange Zeitdauer, sondern auch für jeden beliebigen Zeitpunkt Gültigkeit besitzt.

Bezeichnet man die Summe der kinetischen Energien aller Moleküle mit  $L$ , so ist

$$L = \frac{1}{2} \sum_1^n \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz}{dt} \right)^2 \right] \cdot m.$$

Nun ist

$$m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = m \frac{dx}{dt} \frac{d^2 x}{dt^2} - x \cdot m \frac{d^3 x}{dt^3}.$$

$m(d^2 x / dt^2)$  stellt die Komponente  $X$  aller auf das betrachtete Molekül wirkenden Kräfte in der Richtung der  $x$ -Achse dar. Demzufolge wird

$$m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{dx}{dt} \frac{d^2 x}{dt^2} - x \cdot X,$$

mithin

$$\sum_1^n m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \sum_1^n \frac{d}{dt} \frac{m}{2} x^2 - \sum_1^n x \cdot X.$$

Da weiterhin

$$\sum_1^n \frac{d}{dt} \frac{m}{2} x^2 = \frac{d}{dt} \sum_1^n \frac{m}{2} x^2 = \frac{d}{dt} \frac{\sum_1^n m x^2}{2}$$

und ferner

$$\sum_1^n \frac{m}{2} x^2 = \frac{m}{2} (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_n^2)$$

ist, der in der letzten Klammer eingeschlossene Ausdruck aber nach der Voraussetzung 28. in der Zeit unveränderlich ist, so folgt daraus, daß

$$\sum_1^n \frac{d}{dt} \frac{m}{2} x^2 = 0$$

ist.

Führen wir für  $\sum_1^n m \left( \frac{dy}{dt} \right)^2$  und  $\sum_1^n m \left( \frac{dz}{dt} \right)^2$  analoge Rechnungen durch, so ergibt sich

$$L = - \frac{1}{2} \sum_{-1}^n (X \cdot x + Y \cdot y + Z \cdot z).$$

Setzen wir noch

$$\sum_1^n \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz}{dt} \right)^2 \right] = n \cdot \bar{c}^2,$$

so wird

$$\frac{1}{2} n m \bar{c}^2 = - \frac{1}{2} \sum_{-1}^n (X \cdot x + Y \cdot y + Z \cdot z),$$

in Worten: Ist ein System von Massenpunkten so beschaffen, daß die drei Summen ihrer Koordinaten

$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2$ ,  $y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_n^2$  und  $z_1^2 + z_2^2 + \dots + z_n^2$  sich in der Zeit konstant erhalten, so ist die kinetische Energie sämtlicher Massenpunkte zu jedem Zeitpunkt gleich dem negativen halben Virial im nämlichen Zeitpunkt.

Der Einwand von Weinstein gegen van der Waals' Ableitung ist demnach nicht berechtigt, und es besteht zurecht die Auffassung<sup>1)</sup>, wonach das Anziehungsvirial des Stoffkernes gleich Null zu setzen ist.

### C) Methode von Kuenen.

Kuenen gibt in seiner Monographie „Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten“, p. 212, eine direkte Methode an, nach der die Zustandsgleichung hergeleitet werden kann. Gegen seine Betrachtungsweise lassen sich gewichtige Bedenken erheben.

Er denkt sich irgendwo im Stoffkern eine Flächeneinheit und berechnet die Kräfte, welche die beiden an dieser Fläche angrenzenden Stoffmassen in senkrechter Richtung aufeinander ausüben. Die algebraische Summe dieser Kräfte setzt er dann mit Unrecht dem äußeren Druck  $p$  gleich.

Wir bleiben jedenfalls seiner Auffassung treu, falls wir seine für die Moleküle durchdringliche Flächeneinheit durch eine äußerst dünne undurchdringliche Wand gleicher Größe ersetzen. Die Kräfte, die er unter a) und c) berechnet, entsprechen dann nämlich dem Druck des Stoffes auf diese Wand.

1) J. D. van der Waals, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, I. p. 10 u. ff.

Die unter b) angegebene Druckkraft ist dann nach seiner Angabe genau so zu berechnen, wie van der Waals sie als Anziehungsglied ermittelt. Dieselben Einwände, die wir dort erhoben haben, können wir demnach auch gegen diese Methode geltend machen. Sie wird dadurch aber weit gefährlicher als die von van der Waals, daß ihre Mängel nicht wie dort offenbar sind, sondern im hohen Grad verhüllt liegen.

**3. Ableitung der Zustandsgleichung eines Stoffes, dessen Dichte  $D > D_1$  ist, mittels des Virialbegriffes.**

Nach der oben gegebenen Ableitung des Virialsatzes besteht für das im Gleichgewicht befindliche System in jedem Zeitpunkt die Gleichung:

$$\frac{1}{2} n m \bar{c}^3 = - \frac{1}{2} \sum_1^3 (X \cdot x + Y \cdot y + Z \cdot z).$$

Die Komponenten  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  der Kräfte, die auf ein Molekül wirken, zerlegen wir in die Summe der Komponenten der verschiedenartigen Kräfte, die auf dieses Molekül wirken. Bezeichnet man die Komponenten der äußeren Kräfte mit  $X_w$ ,  $Y_w$  und  $Z_w$ , die Komponenten aller Anziehungskräfte der in der Wirkungssphäre eines bestimmten Moleküls enthaltenen Moleküle auf das letztere mit  $X_a$ ,  $Y_a$  und  $Z_a$  und die Komponenten der Abstoßungskraft, die ein Molekül durch ein anderes erfährt mit  $X_r$ ,  $Y_r$  und  $Z_r$ , so geht unsere Gleichung über in

$$n \cdot m \bar{c}^3 = - \left[ \sum_1^{n_w} (X_w \cdot x + Y_w \cdot x + Z_w \cdot x) + \sum_1^{n_a} (X_a \cdot x + Y_a \cdot y + Z_a \cdot z) + \sum_1^{n_r} (X_r \cdot x + Y_r \cdot y + Z_r \cdot z) \right]$$

oder

$$n \cdot m \bar{c}^3 = - [W_w + W_a + W_r],$$

wobei  $n_w$  und  $n_r$  die Anzahl Moleküle angibt, die unter dem Einfluß der äußeren bzw. der abstoßenden Kräfte stehen.

Da keine anderen äußeren Kräfte wirken als der auf dem Gefäß lastende Druck  $p$ , so wird nach üblicher Berechnungsweise

$$W_w = - 3 p v.$$

Das Abstoßungsvirial  $W_r$  leiten wir nach Boltzmanns Methode<sup>1)</sup> nur in etwas allgemeinerer Form ab. Es ist zu nächst

$$W_r = \frac{n_r}{2} \sum_1 \varrho f_1(\varrho),$$

wobei  $n_r/2$  die Anzahl Molekülpaares angibt, die im Zusammenstoß begriffen sind. Um diese Anzahl zu finden, bedienen wir uns der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Mit  $\sigma$  als Halbmesser beschreiben wir um den Mittelpunkt aller Moleküle Kugeln, die wir deren Deckungssphären nennen wollen. Der Mittelpunkt eines Moleküls kann sich dann dem Mittelpunkt irgendeines anderen nicht weiter als bis zur Entfernung  $\sigma$  nähern. Wir wollen zunächst die Wahrscheinlichkeit berechnen, daß bei Abwesenheit jeglicher Kraft der Mittelpunkt eines hervorgehobenen Moleküls von dem Mittelpunkt eines beliebigen anderen einen Abstand hat, der zwischen  $\sigma$  und  $\sigma + d\varrho$  liegt. Wie Boltzmann denken wir uns unser System unendlich oft mal ( $N$  mal) in lauter gleichbeschaffenen und an verschiedenen Stellen des Raumes befindlichen Gefäßen vorhanden. Unser hervorgehobenes Molekül wird in jedem dieser  $N$ -Systeme im allgemeinen sich an einer anderen Stelle des Gefäßes befinden. Von allen  $N$ -Systemen seien in  $N_1$ -Systeme die übrigen Moleküle sehr nahe in derselben relativen Lage gegen das Gefäß.  $N_1$  ist dann sehr klein gegenüber  $N$ , soll aber noch immer eine sehr große Zahl sein. Der Einfluß der Wände auf das Innere kann um so kleiner gemacht werden, je größer man das Gefäß wählt. Daher werden in allen diesen Gefäßen  $N_1$  alle möglichen von Wirkungssphären der übrigen Moleküle freien Stellen für den Mittelpunkt des hervorgehobenen Moleküls gleich wahrscheinlich sein. Bezeichnen wir diesen von Wirkungssphären freien Raum als „verfügbares Volumen“, so wird die Gesamtzahl  $N_1$  dieser Systeme zu der Zahl  $N_2$  derselben, in denen der Mittelpunkt des hervorgehobenen Moleküls von einem der übrigen eine Entfernung hat, die zwischen  $\sigma$  und  $\sigma + d\varrho$  liegt, sich so verhalten, wie das „verfügbare Volumen“ zum Raume, in dem sich

1) L. Boltzmann, l. c. 2. p. 143 ff.

dieser Mittelpunkt befinden muß, damit seine Entfernung vom Mittelpunkt eines der übrigen Moleküle zwischen  $\sigma$  und  $\sigma + d\varrho$  liege. Dieser Raum ist gleich dem Produkte der nicht von anderen Wirkungssphären verdeckten Oberfläche der Wirkungssphären aller Moleküle und des Differentials  $d\varrho$ . Bezeichnet man diese Fläche mit „verfügbarer Fläche“, so stellt der Quotient

$$\frac{N_1 \cdot \text{verfügbare Fläche} \cdot d\varrho}{\text{verfügbares Volumen}}$$

die Anzahl derjenigen von unseren  $N_1$ -Systemen dar, in denen der Mittelpunkt des hervorgehobenen Moleküls sich von dem der übrigen in einer Entfernung befindet, die zwischen  $\sigma$  und  $\sigma + d\varrho$  liegt. Da aber der Zustand unserer  $N_1$ -Systeme wieder vollständig beliebig gewählt war, so gilt dasselbe auch von allen  $N$ -Systemen. In

$$\frac{N \cdot \text{verfügbare Fläche} \cdot d\varrho}{\text{verfügbares Volumen}}$$

der  $N$ -Systeme wird das hervorgehobene Molekül die besprochene Eigenschaft haben. Da das gleiche von allen übrigen Molekülen gilt, so werden sich in allen  $N$ -Systemen im ganzen

$$\frac{n \cdot N \cdot \text{verfügbare Fläche} \cdot d\varrho}{\text{verfügbares Volumen}}$$

Moleküle befinden, deren Mittelpunkt vom Mittelpunkt irgend eines anderen eine Entfernung haben, die zwischen  $\sigma$  und  $\sigma + d\varrho$  liegt. In jedem System werden daher

$$\frac{n \cdot \text{verfügbare Fläche} \cdot d\varrho}{\text{verfügbares Volumen}}$$

Moleküle diese Bedingung erfüllen und die Anzahl der in einem System vorkommenden Molekülpaares, für welche die Zentraldistanz zwischen  $\sigma$  und  $\sigma + d\varrho$  liegt, ist

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{n \cdot \text{verfügbare Fläche} \cdot d\varrho}{\text{verfügbares Volumen}}.$$

Diese Anzahl Molekülpaares wird durch die abstoßende Kraft  $f_1(\varrho)$  der Moleküle vermindert, und zwar gibt Boltzmann für die durch den Einfluß der Kraft  $f_1(\varrho)$  verminderte Anzahl

$$\frac{1}{2} n \cdot \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \cdot d\varrho \cdot e^{-2h \int_{\varrho}^{\infty} f_1(\varrho) \cdot d\varrho},$$

worin  $2h = \frac{3}{m c^2}$  ist.

Die Anzahl Molekülpaare, für welche bei Wirksamkeit der Kraft  $f_1(\varrho)$  die Zentraldistanz zwischen  $\varrho$  und  $\varrho + d\varrho$  liegt, wobei  $\varrho + d\varrho < \sigma + \varepsilon$  ist, findet man in analoger Weise zu

$$\frac{1}{2} n \cdot \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \cdot d\varrho \cdot e^{-2h \int_{\varrho}^{\infty} f_1(\varrho) \cdot d\varrho},$$

worin die „verfügbare Fläche“ jetzt einen vom ursprünglichen verschiedenen, den neuen Bedingungen entsprechenden Wert besitzt. Da indessen  $\varepsilon$  im Vergleich zu  $\sigma$  verachwindend klein ist, können wir den Unterschied beider Werte vernachlässigen und für alle Werte der „verfügbaren Fläche“, die einer Zentraldistanz zwischen  $\sigma$  und  $\sigma + \varepsilon$  entsprechen, den der ursprünglichen setzen.

Multiplizieren wir nun den letzten Ausdruck mit dem Virial  $\varrho \cdot f_1(\varrho)$  des betreffenden Molekülpaars und integrieren über alle im Zusammenstoß begriffenen Moleküle, so erhalten wir das gesamte Abstoßungsvirial  $W_r$ .

Man erhält so

$$W_r = \frac{1}{2} n \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \int_{\sigma}^{\sigma + \varepsilon} \varrho \cdot f_1(\varrho) e^{-2h \int_{\varrho}^{\infty} f_1(\varrho) \cdot d\varrho} \cdot d\varrho.$$

Die Auswertung dieses Integrals ergibt schließlich

$$W_r = \frac{1}{2} \sigma \cdot \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \cdot n \cdot m \cdot \frac{c^2}{c^2} \cdot \frac{1}{3}$$

oder

$$W_r = \frac{1}{6} \sigma \cdot \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \cdot n \cdot m \cdot \frac{c^2}{c^2}.$$

Wir gehen nun zur Herleitung des von den Anziehungskräften der Moleküle herrührenden Virials  $W_a$  über.

Die beiden Seitenflächen unseres Parallelepipedes,  $\beta \cdot \gamma$ , haben die Abszissen Null und  $\alpha$ . Parallel zu diesen Seitenflächen legen wir im Innern des Gefäßes zwei Ebenen im Ab-

stand  $r_3$  von denselben. Zerlegen wir das Anziehungsvirial  $\sum_1^n X_a \cdot x$  in das der Moleküle, die sich zwischen den beiden Ebenen befinden, und das der Moleküle zwischen den Ebenen und den Wandflächen  $\beta \cdot \gamma$ , so wird der erste Teil des Virials, da die Komponenten der Anziehungskräfte, die ein Molekül angreifen, Null sind, selbst Null, und es ist demnach das gesamte Virial  $\sum_1^n X_a \cdot x$  gleich dem der beiden gegenüberliegenden Wandschichten. Um letzteres zu ermitteln, legen wir durch durch das Parallelepiped zwei Paare von um  $dx = dr$  voneinander abstehenden äquidistanten Ebenen in Abständen  $x = r$  und  $x = \alpha - r$  von dem Koordinatensprung parallel zu den Seitenflächen  $\beta \cdot \gamma$ . Setzen wir nun voraus, daß der Abstand  $r_2$ , bis zu welchem die Wandflächen selbst einen merkbaren Einfluß auf die Verteilungsdichte der Moleküle ausüben, gegen  $r_3$  verschwindend klein ist, so ist die zwischen jedem Paar der äquidistanten Ebenen enthaltene Anzahl Moleküle infolge der Wirksamkeit der Kraft  $F(r)$

$$\frac{n}{a} \cdot dx \cdot e^{-2 \int_r^{\infty} F(r) dr}.$$

Das Virial dieser Moleküle ist für  $x = r$ , da  $dx = dr$  ist,

$$\frac{n}{a} \cdot dr \cdot e^{-2 \int_r^{\infty} F(r) dr} \cdot r \cdot F(r)$$

und für  $x = \alpha - r$ , da die Kraft  $F(r)$  in entgegengesetzter Richtung wirkt,

$$-\frac{n}{a} \cdot dr \cdot e^{-2 \int_r^{\infty} F(r) dr} \cdot (\alpha - r) \cdot F(r).$$

Das Virial beider Anzahlen von Molekülen ist dann

$$\frac{n}{a} \cdot dr \cdot e^{-2 \int_r^{\infty} F(r) dr} \cdot r \cdot F(r) - \frac{n}{a} \cdot dr \cdot e^{-2 \int_r^{\infty} F(r) dr} \cdot (\alpha - r) \cdot F(r)$$

oder

$$-n dr \cdot e^{-2 \int_r^{\infty} F(r) dr} \cdot F(r).$$

Integrieren wir diesen Ausdruck von  $\sigma/2$  bis  $r_3$ , so erhalten wir  $\sum_1^n X_a \cdot x$ . Es ist demnach

$$\sum_1^n X_a \cdot x = -n \int_{\sigma/2}^{r_3} e^{-2h \int_r^{\infty} F(r) dr} \cdot F(r) dr.$$

Setzen wir

$$\int_r^{\infty} F(r) dr = y,$$

so wird

$$\sum_1^n X_a \cdot x = -n \int_A^0 e^{-2hy} dy$$

oder

$$\sum_1^n X_a \cdot x = +h \int_0^A e^{-2hy} dy,$$

worin

$$A = \int_{\sigma/2}^{\infty} F(r) dr = \int_0^{\infty} F(r) dr$$

ist.

Die Auswertung des Integrals liefert

$$\sum_1^n X_a x = -\frac{n}{2h} (e^{-2h \cdot A} - 1)$$

oder

$$\sum_1^n X_a x = -\frac{n \cdot m \bar{c}^3}{3} e^{-\frac{n \cdot A}{kT}} + \frac{n \cdot m \bar{c}^3}{3}.$$

Für  $\sum_1^n Y_a \cdot y$  und  $\sum_1^n Z_a \cdot z$  erhalten wir identische Werte. Es ist also

$$W_a = -n \cdot m \cdot \bar{c}^3 \cdot e^{-\frac{n \cdot A}{kT}} + n \cdot m \cdot \bar{c}^3.$$

Führen wir die Werte von  $W_a$ ,  $W_r$  und  $W_w$  in die Virialgleichung ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} n \cdot m \cdot \bar{c}^3 &= 3pv - \frac{1}{6} \sigma \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \cdot n \cdot m \bar{c}^3 \\ &\quad + e^{-\frac{n \cdot A}{kT}} \cdot n \cdot m \bar{c}^3 - n \cdot m \bar{c}^3 \end{aligned}$$

oder

$$p v = \frac{n \cdot m \cdot c_2}{3} \left( 2 + \frac{1}{6} \sigma \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} - e^{-\frac{n \cdot A}{R T}} \right).$$

Setzt man  $R T$  für  $\frac{n \cdot n \cdot c^2}{3}$  ein, so erhalten wir die gesuchte Zustandsgleichung. Es ist

$$(2) \quad p v = R T \left( 2 + \frac{1}{6} \sigma \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} - e^{-\frac{n \cdot A}{R T}} \right).$$

In dieser Zustandsgleichung sind auf Grund der gemachten Annahmen die Größen

$$\frac{1}{6} \sigma \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \text{ und } n \cdot A$$

lediglich Funktionen des Volumens.

Hätten wir statt der auf Grund unserer Auffassung des Molekularsystems nötigen Annahme einer bezüglich der Dichte veränderlichen Wandschicht die Voraussetzung gemacht, daß der Wandschicht in ihrer gesamten Ausdehnung die Dichte des Stoffkernes zukäme, so hätte das Virial der Anziehungskräfte der Moleküle die Boltzmannsche Gestalt annehmen müssen. Dies ist in der Tat der Fall.

Die zwischen jedem Paare äquidistanter Ebenen enthaltene Anzahl Moleküle ist jetzt  $n/\alpha dr$ . Das Virial dieser Moleküle ist im Abstande  $r$

$$\frac{n}{\alpha} \cdot r \cdot F_1(r) dr$$

im Abstande  $\alpha - r$

$$\frac{n}{\alpha} (\alpha - r) F_1(r) dr.$$

Die Summierung beider Viriale ergibt dann

$$-n \cdot F_1(r) \cdot dr.$$

Die Integration dieses Ausdrückes von  $\sigma/2$  bis  $r_3$  liefert  $\sum_1^n X_a \cdot x$ .

Es ist also

$$\sum_1^n X_a \cdot x = -n \int_{\sigma/2}^{r_3} F_1(r) dr.$$

Da  $\int_{\sigma/2}^{r_3} F_1(r) dr$  die Arbeit darstellt, die erforderlich ist, um ein Molekül von der Wand nach dem Stoffkern zu bringen, diese Arbeit aber umgekehrt proportional dem Volumen ist, so ist

$$\int_{\sigma/2}^{r_3} F_1(r) dr = \frac{k}{v},$$

mithin

$$\sum_1^n X_a \cdot x = - n \cdot \frac{k}{v}.$$

Es ist also

$$W_a = - 3 \cdot n \frac{k}{v}.$$

Setzt man  $k \cdot n = a$  und führt in die Virialgleichung diesen Wert für  $W_a$  ein, so erhält man die Zustandsgleichung in der Form

$$\left( p + \frac{a}{v^3} \right) v = R T \left( 1 + \frac{1}{6} \sigma \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \right).$$

Diese Gleichung ist identisch mit der von Boltzmann gefundenen.

Wiewohl aus diesen Betrachtungen folgt, daß Gleichung (2) eine strengere Entwicklung aufweist als die Boltzmannsche, so kann man erstere dennoch nicht als die stärkste Form von Zustandsgleichungen hinstellen, denen die van der Waalschen Voraussetzungen zugrunde liegen. Eine genaue Prüfung ihrer Entstehungsweise erweist leicht die Unzulänglichkeit derselben. Bei ihrer Aufstellung kommen drei Viriale in Betracht, das Virial der äußeren Kräfte, das der Abstößungskräfte der Moleküle untereinander und das der Waalsschen Kohäsionskräfte. Stärkste Ableitung dieser Viriale ist die notwendige Bedingung für die Strenge der daraus abgeleiteten Zustandsgleichung selbst. Dieser Forderung genügen nun nur die Ableitung des ersten und dritten Virials, während sich gegen die zweite Ableitung gewichtige Bedenken erheben lassen. Das zweite Virial wird nämlich so berechnet, als ob die Verteilung der Moleküle bis an die Wandfläche gleichmäßig wäre, wiewohl dies infolge der Wirksamkeit der Kraft

$f(r)$  durchaus nicht der Fall ist. Der Fehler, der hierbei begangen wird, überträgt sich dann notwendigerweise auf das Virial der äußeren Kräfte und kommt hier in der Form eines nur angenähernten Druckes zum Vorschein.

Da die strenge Ableitung des Virials der Abstoßungskräfte der Moleküle untereinander zu umfangreiche Rechnungen zu erfordern schien, wurde von ihrer Durchführung abgesehen und eine neue Methode zur Aufstellung der Zustandsgleichung gewählt. Dieselbe unterscheidet sich durch den wesentlichen Vorteil von der Virialmethode, daß sie, ohne an Strenge zu verlieren, weit anschaulicher und durchsichtiger ist als letztere.

#### 4. Zwei neue Methoden zur Ableitung von Zustandsgleichungen.

##### A) Ableitung einer Zustandsgleichung aus den Wandbedingungen.

Eine neue Methode zur Ableitung von Zustandsgleichungen, welche bisher wohl kaum Anwendung fand und dennoch die nächstliegende und zweckentsprechendste zu sein scheint, soll also im folgenden erörtert werden.

Der Druck  $p$ , den der Stoff in unserem Parallelepiped auf die Flächeneinheit der Wand ausübt, ist der Voraussetzung 25. der Einleitung zufolge gleich der Summe der auf die Wand ausgeübten Abstoßungskräfte  $f(r)$  sämtlicher mit ihrem Mittelpunkt senkrecht über der Flächeneinheit befindlichen Moleküle, die zwischen den Abständen  $\sigma/2$  und  $\sigma/2 + \delta$  von der Wand enthalten sind. Nennen wir nun die Anzahl dieser Moleküle und ihre Anordnung relativ zur Wand, so können wir  $p$  leicht ermitteln.

Um die Anschaulichkeit dieser Methode und ihre verhältnismäßig einfache Handhabung hervortreten zu lassen, wollen wir zunächst die Zustandsgleichung für ein dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz unterworfenes, ideales Gas ableiten.

Längs der Begrenzungslinie einer Flächeneinheit der Wand errichten wir eine zur Wand senkrechte, in das Gas hineinragende Fläche  $E$ . Von dieser Fläche grenzen wir durch zwei zur Wand parallele, in den Abständen  $\sigma/2$  und  $\sigma/2 + \delta$  gelegte Ebenen einen Raum  $\delta$  ab. Jedes der in diesem Raum enthaltenen Moleküle übt eine vom Wandabstand  $r$  abhängige

Abstoßungskraft  $f(r)$  auf die Wand aus. Die Summe aller dieser Kräfte ist der gesuchte Druck  $p$ . Um diese Summe zu finden, legen wir zunächst in einem Abstand  $r$ , der größer als  $\sigma/2$ , aber kleiner als  $\sigma/2 + \delta$  ist, zwei zur Wand parallele äquidistante Ebenen durch den Raum  $\delta$ , die um  $dr$  voneinander abstehen. Wäre die Kraft  $f(r)$  von Seiten der Moleküle auf die Wand nicht vorhanden, so würde die Anzahl Moleküle zwischen den äquidistanten Ebenen über der Flächeneinheit  $n/v \cdot dr$  betragen. Infolge der Wirksamkeit von  $f(r)$  ist aber diese Anzahl geringer und zwar gleich

$$\frac{n}{v} \cdot dr \cdot e^{-2h \int_r^{\infty} f(r) dr},$$

und die abstoßende Kraft dieser Anzahl Moleküle auf die Wand ergibt sich dann zu

$$\frac{n}{v} \cdot dr \cdot e^{-2h \int_r^{\infty} f(r) dr} f(r).$$

Integrieren wir diesen Ausdruck von  $\sigma/2$  bis  $\sigma/2 + \delta$ , so erhalten wir den Druck  $p$ . Es ist also

$$p = \frac{n}{v} \int_{\sigma/2}^{\sigma/2 + \delta} e^{-2h \int_r^{\infty} f(r) dr} f(r) dr.$$

Die Auswertung dieses Integrals ergibt, wie Boltzmann nachweist<sup>1)</sup>,

$$\frac{1}{2h} = \frac{m}{3} \cdot \overline{c^3}.$$

Man erhält somit

$$p v = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot \overline{c^3},$$

oder, da

$$R T = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot \overline{c^2}$$

ist,

$$p v = R T.$$

Bevor wir den allgemeinsten Fall behandeln können, bei dem also neben der Ausdehnung der Moleküle noch Anziehungskräfte zwischen ihnen zu berücksichtigen sind, müssen wir

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie II. p. 151.

wieder ein Problem der Wahrscheinlichkeitsrechnung lösen. Über den Raum eines Parallelepipedes von den Kanten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sollen  $n$  Kugeln vom Durchmesser  $\sigma$ , ohne sich gegenseitig zu durchdringen oder die Wand zu durchsetzen, so verteilt sein, daß ihre Anordnung im Parallelepiped unter allen möglichen stets die wahrscheinlichste ist. Durch zwei äquidistante Ebenen parallel zur Wand in den Abständen  $\sigma/2$  und  $\sigma/2 + \Delta r - \Delta r$  ist größer als  $\delta$ , aber gegen  $\sigma/2$  immer noch verschwindend klein — grenzen wir aus der Fläche  $E$  das Volumen  $\Delta r$  ab. Infolge der Kleinheit von  $\Delta r$  können wir die in diesem Volumen enthaltenen Kugelmittelpunkte, falls die Kräfte  $f(r)$  nicht wirksam sind, als gleichmäßig über  $\Delta r$  verteilt ansehen. Ihre Anzahl ist demnach proportional  $\Delta r$ . Enthielte die Volumeneinheit bei gleicher Verteilungsdichte wie an der Wand  $n_w$  Kugelmittelpunkte, so enthält  $\Delta r$  die Anzahl  $n_w \cdot \Delta r$ .  $n_w$  ist nun eine Funktion von  $\sigma$ ,  $n$  und  $v = \alpha \cdot \beta \cdot \gamma$ . Unsere Aufgabe besteht jetzt darin, die Funktion aufzusuchen.

Zu diesem Zwecke schlagen wir nicht den mathematischen, sondern einen physikalischen Weg ein.

Der Druck  $p$ , den unser Stoff auf die Flächeneinheit der Wand ausübt, läßt sich auf zwei Arten berechnen, einerseits mittels des Virialbegriffes, andererseits aus den Wandbedingungen selbst.

Im ersten Falle erhält man

$$p = \frac{RT}{v} \left( 1 + \frac{1}{6} \sigma \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \right).$$

Die Berechnung von  $p$  nach der zweiten Methode erfolgt wie oben bei der Ableitung der Clapeyronschen Zustandsgleichung. Man hat nur  $n_w dr$  an Stelle von  $n/v dr$  zu setzen. Es ergibt sich dann

$$dp = n_w \cdot dr \cdot e^{-2h \int_r^{\infty} f(r) dr} \cdot f(r)$$

und

$$p = n_w \int_{\sigma/2}^{\sigma/2 + \delta} e^{-2h \int_r^{\infty} f(r) dr} f(r) dr$$

oder

$$p = n_w \cdot \frac{m \cdot \bar{c}^3}{3}$$

oder schließlich

$$p = \frac{n_w}{n} \cdot R T.$$

Setzt man diesen Ausdruck dem obigen gleich, so ergibt sich die gesuchte Funktion in der Form

$$n_w = \left( 1 + \frac{1}{6} \sigma \frac{\text{verfügbare Fläche}}{\text{verfügbares Volumen}} \right)$$

oder

$$n_w = \frac{n}{v} \left( 1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^3} + \dots \right),$$

Wir gehen nun dazu über, die Zustandsgleichung eines mit Kohäsionskräften begabten Stoffes, dessen Moleküle nicht zu vernachlässigende Ausdehnung besitzen, aus den Wandbedingungen abzuleiten. Es sei  $D > D_1$ . Teilen wir  $r_s$  in eine sehr große Anzahl  $t$  von gleichen Teilen, so können wir die Dichte  $\mathfrak{D}$  innerhalb eines solchen Abschnittes als konstant ansehen.  $r_s/t$  soll gegen  $\sigma$  noch ziemlich groß sein. Von allen diesen Teilen betrachten wir nun den an der Wand anliegenden von der Dichte  $\mathfrak{D}_0$ . Ist  $r_s$  gegen  $r_s/t$  immer noch ziemlich klein, so ist der Druck  $p$ , den die Flächeneinheit der Wand von seiten des Stoffes erleidet, gleich dem, den sie erfahren würde, falls das Volumen des Parallelepipedes so groß wäre, daß die Dichte des Stoffes darin  $\mathfrak{D}_0$  wäre und falls außerdem in diesem System keine Kohäsionskräfte wirksam wären.

Legen wir eine zur Wandfläche parallele Ebene in dem Abstand  $r_s/t$  von der Wand, so grenzt sie mit der Wandfläche und der Ebene  $E$  ein Volumen  $r_s/t$  ab. Die Anzahl der darin enthaltenen Moleküle ist

$$\frac{n}{v} e^{-2h \int_{r_s}^{\infty} F(r) dr} \cdot \frac{r_s}{t}$$

oder, da  $r_s/t$  gegen  $r_s$  sehr klein ist,

$$\frac{n}{v} e^{-2h \int_0^{\infty} F(r) dr} \cdot \frac{r_s}{t}.$$

In der gleichen Verteilungsdichte beanspruchen unsere  $n$ -Moleküle das Volumen

$$V = v \cdot e^{+2h \int_0^{\infty} F(r) dr}.$$

Die in diesem Volumen  $V$  enthaltenen  $n$ -Moleküle würden nun bei Abwesenheit von Anziehungskräften den Druck

$$p = \frac{n_v}{n} R T$$

oder

$$p = \frac{R T}{V} \left( 1 + \frac{b}{V} + \alpha_1 \frac{b^2}{V^2} + \alpha_2 \frac{b^3}{V^3} + \dots \right)$$

auf die Wand ausüben.

Führen wir in diese Gleichung den Ausdruck für  $V$  ein, so erhalten wir die gesuchte Zustandsgleichung in der Form:

$$p v = R T e^{-2h \int_0^{\infty} F(r) dr} \left\{ 1 + \left[ \frac{b}{v} e^{-2h \int_0^{\infty} F(r) dr} \right] + \alpha_1 \left[ \frac{b}{v} e^{-2h \int_0^{\infty} F(r) dr} \right]^2 + \dots \right\},$$

oder, da  $\frac{n}{R T}$  gleich  $2h$  und  $n \int_0^{\infty} F(r) dr$  eine Funktion  $f_a(v)$  von  $v$  ist,

$$p v = R T e^{-\frac{f_a(v)}{R T}} \left\{ 1 + \left[ \frac{b}{v} e^{-\frac{f_a(v)}{R T}} \right] + \alpha_1 \left[ \frac{b}{v} e^{-\frac{f_a(v)}{R T}} \right]^2 + \dots \right\}.$$

#### B) Ableitung einer Zustandsgleichung aus Kontinuitätsbedingungen.

Bei der Ableitung von Zustandsgleichungen kamen bisher zwei Methoden in Betracht: die molekulartheoretische und die empirisch-thermodynamische. Eine weitere Methode, die wohl bisher nur vereinzelt Anwendung fand<sup>1)</sup>, kann man, um den Gegensatz hervorzuheben, in welchem sie zu der molekulartheoretischen steht, die kontinuumstheoretische nennen. Während bei der molekulartheoretischen Methode die Auffassung herrscht, daß der Stoff aus diskreten Teilen, den Molekülen besteht, setzt die kontinuumstheoretische eine stetige Ausbreitung des Stoffes über den Raum voraus. Es möge indessen sogleich betont werden, daß die neue Auffassung durchaus nicht die alte zu verdrängen strebt, sondern lediglich die Beschaffung von Formeln zum Ziele hat, die möglicherweise die Tatsachen quantitativ

1) Vgl. Einleitung.

besser zum Ausdruck bringen als die, welche man mittels jener Methode bisher erhalten hat.

Wir leiten nun eine allgemeine Form der Zustandsgleichung für ein Grammol  $M$  eines Stoffes, der in einem beliebig gestalteten Gefäß vom Volumen  $v$  enthalten ist, bei kontinuierlicher Ausbreitung desselben unter folgenden Voraussetzungen ab:

1. Die in zwei Volumelementen von gegebenem Abstande enthaltenen Massen Stoffes ziehen sich mit einer Kraft an, die proportional den Massen dieser Volumelemente und eine Funktion des gegebenen Abstandes ist.
2. Dieselben Massen stoßen sich außerdem mit einer Kraft ab, die ebenfalls proportional den Massen und eine Funktion des Abstandes ist.
3. Die in einem Volumelement enthaltene Masse wird von der Wand des den Stoff enthaltenden Gefäßes mit einer Kraft abgestoßen, die proportional der Masse des Volumelementes und eine Funktion des Abstandes  $r$  desselben von der Wand ist.
4. Die Wirkungssphären dieser drei Kräfte sind im Vergleich zum Gesamtvolumen des Stoffes verschwindend klein.
5. Der Wirkungsradius der letzten drei Kräfte ist außerdem auch im Vergleich zu den Wirkungsradien der anderen Kräfte verschwindend klein.
6. Die abstoßende Kraft der Wand auf die Masseneinheit des Stoffes  $f(r)$  soll für  $r = 0$  unendlich groß werden.
7. Der Druck des Stoffes an irgendeiner Stelle des vom Stoff ausgefüllten Raumes wird bestimmt durch die Gleichung  $\pi = \frac{R T}{M} \cdot \mathfrak{D}$ , worin  $R$  die universelle Gaskonstante und  $\mathfrak{D}$  die Dichte des Stoffes an der betreffenden Stelle bedeuten.

Befindet sich das Ganze im Gleichgewichtszustande, was notwendige Bedingung zur Ableitung der Zustandsgleichung ist, so wird man von einem fast das ganze Gefäß erfüllenden Stoffkern von überall gleicher Dichte  $D$  eine Wandschicht des Stoffes von veränderlicher Dichte  $\mathfrak{D}$  unterscheiden müssen. Das Volumen dieser Schicht wird auf Grund unserer Voraussetzung 4. im Vergleich zum Gesamtvolumen  $v$  verschwindend

klein sein.  $D$  ist dann  $M/v$  gleichzusetzen, und es ist der hydrostatische Druck im Kern

$$P = \frac{R T}{M} D = \frac{R T}{v}.$$

Die Dicke  $r_s$  der Wandschicht, wiewohl weit größer als die Wirkungsradien der unter 1. und 2. definierten Kräfte ist dann ebenfalls verschwindend klein. Wir führen nun noch die Voraussetzung ein, daß  $r_s$  äußerst klein im Vergleich zu den Krümmungsradien aller Oberflächenelemente der Wand ist. Auf Grund dieser Voraussetzung ist der Druck des Stoffes auf die Flächeneinheit der Wand von der Gestalt derselben unabhängig, und wir können der Einfachheit halber unsere Rechnungen auf eine ebene Flächeneinheit der Wand beziehen.

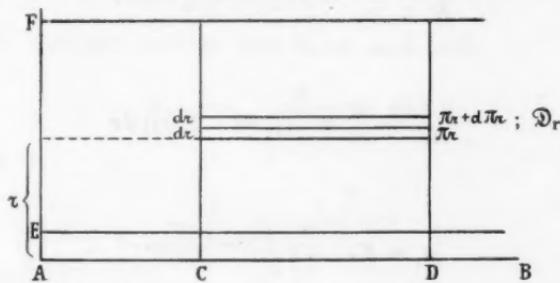


Fig. 1.

$AB$  möge eine ebene Flächenstück der Wand darstellen,  $CD$  eine Flächeneinheit darin.  $AE = r_1$  sei der Wirkungsradius der abstoßenden Kraft der Wand und  $AF = r_s$  die Dicke der Wandschicht oberhalb deren die Dichte  $D$  des Stoffes konstant ist. Durch die Begrenzungslinie der Flächeneinheit  $CD$  legen wir in das Gefäß hinein eine zur Wand senkrechte Fläche. Von dieser Fläche und drei in Abständen  $r > r_1$ ,  $r + dr > r_1$  und  $r + 2dr > r_1$  von der Wand zur letzteren parallelen Ebenen werden zwei Volumelemente je vom Inhalt  $dr$  abgegrenzt. Der Druck des Stoffes im unteren sei  $\pi_r$ , im oberen  $\pi_r + d\pi_r$  und die Dichte im unteren  $D_r$ . Demnach ist  $D_r \cdot dr$  die im unteren Element enthaltene Stoffmenge. Auf die Masse dieses Volumelementes wirken die anziehenden und abstoßenden Kräfte des Stoffes. Bezeichnen wir die Gesamtwirkung der

ersteren auf  $\mathfrak{D}_r \cdot dr$  senkrecht zur Wand mit  $f_1(r) \mathfrak{D}_r \cdot dr$ , so hält der Überdruck  $d\pi_r$  ihnen das Gleichgewicht. Es ist also

$$d\pi_r = [f_1(r) - f_2(r)] \mathfrak{D}_r \cdot dr.$$

Nun ist

$$\mathfrak{D}_r = \pi_r \cdot \frac{M}{R T},$$

mithin

$$\frac{R T}{M} \cdot \frac{d\pi_r}{\pi_r} = [f_1(r) - f_2(r)] dr.$$

Integriert man rechts von  $r$  bis  $r_s$ , so muß man links von  $\pi_r$  bis  $P$  integrieren. Es ergibt sich

$$\frac{R T}{M} \int_{\pi_r}^P \frac{d\pi_r}{\pi_r} = \int_r^{r_s} [f_1(r) - f_2(r)] dr$$

oder

$$\frac{R T}{M} \cdot \ln \frac{P}{\pi_r} = \int_r^{r_s} [f_1(r) - f_2(r)] dr$$

oder

$$\pi_r = P e^{-\frac{M}{R T} \int_r^{r_s} [f_1(r) - f_2(r)] dr}.$$

Drückt man  $\pi_r$  und  $P$  durch  $\mathfrak{D}_r$  und  $D$  aus, so findet man schließlich

$$\mathfrak{D}_r = D e^{-\frac{M}{R T} \int_r^{r_s} [f_1(r) - f_2(r)] dr}.$$

Die Dichte des Stoffes im Abstand  $r_1$  von der Wand ist dann

$$\mathfrak{D}_{r_1} = D e^{-\frac{M}{R T} \int_{r_1}^{r_s} [f_1(r) - f_2(r)] dr}.$$

Da  $r_1$  im Vergleich zu  $r_s$  verschwindend klein ist, so können wir auch statt dessen als Integrationsgrenze Null setzen, und die Dichte  $\mathfrak{D}_0$  als diejenige auffassen, die zwischen  $r=0$  und  $r=r_1$  herrschen würde, wenn die Wände keine abstoßenden Kräfte auf den Stoff ausüben würden.

Es ist also

$$\mathfrak{D}_0 = D e^{-\frac{M}{R T} \int_0^{\infty} [f_1(r) - f_2(r)] dr}.$$

Wir betrachten nun ein dem obigen gleiches Volumenelement innerhalb  $A E$ . Es sei der Abstand desselben von der Wand  $r$  und dessen Dichte  $\mathfrak{D}_r$ . Der Beitrag, den die Masse  $\mathfrak{D}_r \cdot dr$  dieses Volumenelementes zum Druck  $p$  des Stoffes auf die Wand liefert, ist

$$dp = f(r) \cdot \mathfrak{D}_r \cdot dr.$$

Der Gesamtdruck auf die Flächeneinheit der Wand ist dann

$$p = \int_0^r f(r) \cdot \mathfrak{D}_r \cdot dr.$$

Nach obiger Methode aber findet man leicht

$$\mathfrak{D}_r = \mathfrak{D}_0 e^{-\frac{M}{R T} \int_r^{r_1} f(r) dr},$$

folglich ist

$$p = \mathfrak{D}_0 \int_0^{r_1} f(r) e^{-\frac{M}{R T} \int_r^{r_1} f(r) dr} \cdot dr.$$

Wertet man das Integral nach Boltzmanns Methode aus, so findet man

$$p = \mathfrak{D}_0 \frac{R T}{M}$$

oder

$$p = D e^{-\frac{M}{R T} \int_0^{\infty} [f_1(r) - f_2(r)] dr} \cdot \frac{R T}{M}.$$

Da nun

$$D = \frac{M}{v}$$

ist, so erhält man endgültig als Zustandsgleichung des Stoffes

$$p v = R T e^{-\frac{M}{R T} \int_0^{\infty} [f_1(r) - f_2(r)] dr}.$$

In dieser Gleichung bedeutet  $f_1(r) - f_2(r)$  die Kraft, mit der die Masseneinheit des Stoffes im Abstand  $r$  von der Wand

nach innen gezogen wird,  $\int_0^\infty [f_1(r) - f_2(r)] dr$  hingegen die Arbeit, die gewonnen wird, wenn die Masseneinheit des Stoffes von der Wand nach dem Stoffkern wandert. Diese Arbeit ist, da sie von den unter Voraussetzungen 1. und 2. eingeführten Kräften abhängig ist, eine Funktion der Temperatur, falls jene Kräfte selbst mit der Temperatur veränderlich sind. Außerdem aber ist sie in jedem Falle eine Funktion der Dichte des Stoffkernes und mithin des Gesamtvolumens  $v$ . Im allgemeinen Falle können wir demnach setzen:

$$M \int_0^\infty [f_1(r) - f_2(r)] dr = f(v, T).$$

Wir erhalten dann als allgemeinere Form der Zustandsgleichung

$$p v = R T e^{-\frac{f(v, T)}{R T}}.$$

Sind die unter den Voraussetzungen 1. und 2. eingeführten Kräfte von der Temperatur unabhängig, so reduziert sich die Zustandsgleichung auf:

$$p v = R T e^{-\frac{f(v)}{R T}}.$$

Macht man speziellere Annahmen über die Beschaffenheit der Kräfte  $f_1(r)$  und  $f_2(r)$ , so ergeben sich weitere speziellere Gestalten der Zustandsgleichung.

Wir wollen noch die Form ableiten, die die Zustandsgleichung annimmt, wenn man voraussetzt, daß der Wirkungsradius der Kraft  $f_2(r)$  im Vergleich zu demjenigen von  $f_1(r)$ , welche Kraft wir nunmehr mit  $n/M F(r)$  bezeichnen wollen, verschwindend klein sind, und daß wiederum der Abstößungskraft  $f(r)$  der Wand im Vergleich zu dem der Kraft  $f_2(r)$  verschwindet. Ist  $r_2$  der Wirkungsradius der Kraft  $f_2(r)$ , so erhalten wir folgende Zustandsgleichung

$$p v = R T e^{-\frac{M}{R T} \left[ \frac{n}{M} \int_{r_2}^{r_3} F(r) dr - \int_0^{r_2} f_2(r) dr \right]}.$$

Statt der unteren Integrationsgrenze  $r_3$  können wir null, statt der beiden oberen  $r_2$  und  $r_3$  dagegen unendlich einführen und erhalten schließlich die Gleichung

$$p v = R T e^{-\frac{M}{R T} \int_0^{\infty} \left[ \frac{n}{M} F(r) - f_0(r) \right] dr},$$

welche wohl in der Form mit der allgemeineren übereinstimmt, dem Inhalte nach aber erheblich von ihr abweicht.

$$\frac{n}{M} \int_0^{\infty} F(r) dr$$

stellt jetzt die Arbeit dar, die geleistet wird, um die Masseneinheit des Stoffes vom Kern an die Wandfläche zu bringen, und zwar so, als ob im System nur die anziehenden Kräfte des Stoffes wirkten.

### 5. Schlußbetrachtung.

Wir haben in der Einleitung den Druck, den ein Stoff auf eine Flächeneinheit der ihn umhüllenden Wand ausübt, als die Summe der gegen die Wand ausgeübten Abstoßungs Kräfte sämtlicher mit ihrem Mittelpunkt senkrecht über dieser Flächeneinheit befindlichen Moleküle definiert.

Fassen wir indessen die Wand zugleich als Sitz einer die Moleküle beeinflussenden Anziehungskraft — eine derartige Wechselwirkung besteht in der Wirklichkeit zweifellos —, so ist der Druck  $p$ , den die Flächeneinheit der Wand erfährt, wesentlich anders zu definieren. Es ist dann der Differenz zwischen dem obigen von den Abstoßungskräften der Moleküle herrührenden Drucke und der von der Flächeneinheit der Wand auf sämtliche senkrecht über ihr befindlichen Moleküle ausgeübten Anziehungskraft gleichzusetzen. Bezeichnet man ersteren mit  $r$ , letztere mit  $a$ , so ist  $p = r - a$ . Die Kräfte  $r$  und  $a$  hängen sowohl von der Stoffart der Wand, wie von der Qualität des im Gefäß enthaltenen Stoffes ab. Es stünde demnach zunächst zu erwarten, daß bei derartigen mit Kräften ausgestatteten Wänden in die Zustandsgleichung unseres Stoffes ein Glied eingeinge, das von der Stoffart der Wand Rechenschaft gäbe. Die Zustandsgleichung der Wand wäre also auf den ersten Blick durchaus nicht unabhängig von der Wandbeschaffenheit, sondern vielmehr eine Funktion ihrer Stoffart. Eine thermodynamische Betrachtung beseitigt indessen diesen Irrtum.

Wir denken uns zu diesem Zweck eine aus zwei ebenen Scheiben verschiedener Stoffe zusammengesetzte Doppelplatte in ein Gas oder eine Flüssigkeit getaucht. Bezeichnet man mit  $r_1$  die Repulsionskraft der Moleküle, mit  $a_1$  ihre Anziehungs kraft auf die Flächeneinheit der einen Scheibe der Platte, mit  $r_2$  und  $a_2$  die entsprechenden Kräfte der Moleküle auf die Flächeneinheit der anderen Scheibe, so erfährt die erste Scheibe den Druck  $p_1 = r_1 - a_1$  und die zweite den Druck  $p_2 = r_2 - a_2$ .

Beide Drücke müssen nach thermodynamischen Prinzipien einander gleich sein. Im gegenteiligen Falle könnte man nämlich mittels geeigneter Vorrichtungen ein perpetuum mobile zweiter Art konstruieren. Es ist demnach  $p_1 = p_2$ . Welche also auch die Stoffart der Wand sei und welche Kräfte auch ihren Sitz in der Wand haben mögen, stets bleibt die Zustandsgleichung des eingeschlossenen Stoffes von der Wandbeschaffenheit unabhängig. Da andererseits die Anziehungs kräfte verschiedener Wände auf den eingeschlossenen Stoff sich in eine Reihe von abnehmender Intensität einordnen lassen, so kann man weiterhin mit berechtigter Annäherung eine Wand fingieren, die überhaupt keine Anziehungs kraft mehr auf den eingeschlossenen Stoff ausübt und deren Oberfläche eben und starr ist. Die aus solchen Bedingungen hergeleiteten Zustandsgleichungen gelten dann allgemein für jegliche Wandbeschaffenheit.

Von den im Abschnitt IV entwickelten Zustandsgleichungen können wir demnach behaupten, wiewohl ihre Ableitungen an gewisse Eigenschaften der Wand gebunden sind, daß dieselben ihre Gestalt beibehalten müssen, wie sehr sich auch die der Wand beigelegten Eigenschaften sich ändern mögen. Sie stellen also allgemeingültige, von den physikalischen Eigenschaften der Wände völlig unabhängige Zustandsgleichungen dar.

(Eingegangen 7. September 1914.)

**5. Gesetzmäßigkeiten  
im Bau des Lanthanspektrums;  
von Emil Paulson.**

Für die Spektren von Scandium<sup>1)</sup>, Yttrium<sup>2)</sup> und Lutetium<sup>3)</sup> habe ich früher das Vorkommen gewisser Gruppen zusammengehöriger Linien festgestellt. Diese Gruppen von Linien, deren Komponenten gegeneinander stets dieselbe konstante Differenz zeigen, setzen sich zu einem für jedes Spektrum charakteristischen Gebilde, einem System von Wellenzahlen zusammen.

Unter den Elementen, welche in der ersten Reihe der dritten Kolonne des periodischen Systems eingereiht sind, ist also das zwischen Y und Lu stehende Lanthan das einzige, dessen Spektrum mit Rücksicht auf diese Art der Gesetzmäßigkeit noch nicht untersucht ist. Ich habe darum nach dem Abschluß obenerwähnter Untersuchungen mit dieser Arbeit begonnen und die Ergebnisse hiervon sollen im folgenden gegeben werden.

Bei der Aufsuchung von Wellenzahlensystemen in den oben genannten Spektren haben die in meiner Dissertation<sup>4)</sup> gemachten vorläufigen Untersuchungen mir großen Nutzen gewährt, derart, daß die dort angegebenen Paare stets als Ausgangsmaterial gedient haben. Kennt man nämlich einige

1) Ein System von Wellenzahlen im Scandiumspektrum. Wird in der Phys. Zeitschr. erscheinen.

2) On the Spectrum of Yttrium. Wird in The Astr. Journ. erscheinen.

3) Constant Differences in the Line-Spectra. Oktober 1914.

4) Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren. Lund 1914.

Paare in einem Spektrum, welche wahrscheinlich einer größeren Gruppe angehören, erhält man die letztere leicht auf folgende Weise. Von den Paaren, die eine Differenz  $\Delta$  haben mögen, wählt man zwei geeignete aus mit den Wellenzahlen resp.  $A$ ,  $B$  und  $A_1$ ,  $B_1$ .

Es ist also:

$$A - B = \Delta$$

$$A_1 - B_1 = \Delta.$$

Man bildet dann durch Vertauschung der Linien die neuen Paare:

$$A - A_1 = \Delta_1$$

$$B - B_1 = \Delta_1,$$

die die Differenz  $\Delta_1$  haben. Man sieht ohne weiteres ein, daß diese Differenz zwischen allen Linien auftreten muß, welche zusammen mit den Paaren irgendeine Gruppe bilden sollen. Folglich sucht man alle Linien mit diesen Differenzen aus dem Spektrum aus und findet danach mit Hilfe anderer bekannter  $\Delta$ -Paare leicht, wie die Gruppe zusammengesetzt ist. Der Vollständigkeit halber muß dieses Verfahren auch mit anderen Paaren wiederholt werden, weil häufig Lücken, die wohl meist von nicht wahrgenommenen Linien verursacht sind, in den Gruppen vorkommen.

Auch für Lanthan habe ich früher eine sehr oberflächliche Untersuchung einer geringen Anzahl kräftiger Linien gemacht und dabei geglaubt zwei Paarsysteme entdeckt zu haben.

Leider war diese Übereinstimmung nur zufällig und die von mir geordneten Linien hängen ganz anders zusammen.

Die Gruppe im Scandium enthält sieben Linien, im Yttrium und Lutetium vier. Im Spektrum des Lanthans wiederholt sich eine Gruppe von sechs Linien. Ich habe früher das Verfahren benutzt, die Wellenzahl der ersten Linie jeder Gruppe  $\Delta$  zu nennen und die Wellenzahlen  $B$ ,  $C$  usw. der übrigen Linien durch  $\Delta$  auszudrücken. Für Lanthan läßt sich dann das gefundene System in folgender Weise darstellen:

$$\begin{array}{ll}
 B = A + 2977,86 & \Delta_1 = 2977,86 \\
 C = A + 3636,86 & \Delta_2 = 659,00 \\
 D = A + 4333,66 & \Delta_3 = 696,80 \\
 E = A + 5212,84 & \Delta_4 = 879,18 \\
 F = A + 6229,16 & \Delta_5 = 1016,32
 \end{array}$$

Mit  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  usw. werden also die Differenzen zwischen den Wellenzahlen benachbarter Linien jeder Gruppe bezeichnet.

Ich lasse nun einige Tabellen folgen, die 18 mehr oder weniger vollständigen Gruppen dieser Art enthalten. Es gibt außerdem noch viele Linien, welche Paare mit den Differenzen  $B - A$ ,  $C - B$ ,  $C - A$  usw. bilden. Für Scandium habe ich auch solche Paare angeführt, lasse sie aber hier fort, da ich keine Mittel habe, zu entscheiden, welche von ihnen dem System wirklich angehören und welche auf Zufälligkeit beruhen.

In den Tabellen hier unten bedeutet  $J$  die Intensität und  $\lambda$  die Wellenlänge der Linien (nach Wolff),  $\nu$  gibt die Wellenzahl an. Die Differenzen sind in der letzten Kolumne jeder Tabelle eingetragen.

Tabelle I—XVI.

I.

$J$	$\lambda$	$\nu$	Diff.
6	3705,97	26983,49	2978,07
8	3337,61	29961,56	658,90
8	3265,79	30620,46	696,88
2	3193,13	31317,34	
			1895,10
2	3010,92	33212,44	

II.

$J$	$\lambda$	$\nu$	Diff.
8	3849,17	25979,63	2978,10
5	3453,31	28957,73	659,17
5	3376,45	29616,90	
			2592,33
6	3104,70	32209,23	

III.

$J$	$\lambda$	$\nu$	Diff.
8	4296,21	28276,88	
			3636,64
6	3715,68	26912,97	
1u	3621,89	27609,90	696,93
3	3510,18	28488,98	879,08

IV.

$J$	$\lambda$	$\nu$	Diff.
8	4526,29	22098,15	2977,86
10	3988,67	25071,01	659,84
10	3886,46	25730,85	
			1575,49
5	3662,22	27305,84	
2	3580,81	28322,11	1016,37

## V.

J	$\lambda$	$\nu$	Diff.
5	4724,57	21165,94	2977,74
10	4141,87	24148,68	658,88
9	4081,85	24802,51	698,77
10	3921,68	25499,28	879,19
9	3790,97	26378,47	1016,81
6	3650,88	27394,78	

## VI.

J	$\lambda$	$\nu$	Diff.
5	4850,74	20615,41	2977,50
10	4288,56	23592,91	659,04
9	4128,38	24251,95	
10	3871,76	25828,05	1576,10
8	3725,20	26844,20	1016,15

## VII.

J	$\lambda$	$\nu$	Diff.
2	4316,07	23169,22	658,97
8	4196,71	23828,19	696,70
10	4077,49	24524,89	879,22
6	3986,87	25404,11	1016,92
3	3784,95	26420,43	

## VIII.

J	$\lambda$	$\nu$	Diff.
5	5464,57	18299,71	2977,79
2	4699,80	21277,50	658,82
8	4558,65	21936,82	
4	4076,85	24528,74	2592,42

## IX.

J	$\lambda$	$\nu$	Diff.
1	4925,55	20302,30	659,29
5	4770,63	20961,59	
			1575,70
2	4437,09	22587,29	

## X.

J	$\lambda$	$\nu$	Diff.
1u	5874,20	17023,50	2977,85
8	4999,64	20001,44	658,95
5	4840,18	20660,39	
5	4800,61	28252,52	2592,18

## XI.

J	$\lambda$	$\nu$	Diff.
3	6129,80 <sup>1)</sup>	16318,75	2977,98
10u	5188,58	19291,68	
			2284,58
5	4645,49	21526,26	1016,52
4	4486,01	22542,78	

## XII.

J	$\lambda$	$\nu$	Diff.
5	6296,81 <sup>1)</sup>	15882,81	2977,92
8	5802,16	18860,28	658,97
7	5128,16	19519,20	696,71
5	4946,60	20215,91	879,28
8	4740,48	21095,14	1016,27
8	4522,55	22111,41	

1) J. M. Eder und E. Valenta. Funke.

XIII.

<i>J</i>	$\lambda$	$\nu$	Diff.
6	5585,89	18063,94	
4	5840,88	18723,51	659,57
			2592,36
4	4691,84	21315,87	

XIV.

<i>J</i>	$\lambda$	$\nu$	Diff.
1u	5613,07	17815,56	
8			1575,89
5	5156,91	19891,45	1016,38
8	4900,09	20407,78	

XV.

<i>J</i>	$\lambda$	$\nu$	Diff.
2	6132,0 <sup>1)</sup>	16807,9	1575,7
1	5591,71	17883,62	1016,36
4	5291,01	18899,98	

XVI.

<i>J</i>	$\lambda$	$\nu$	Diff.
2	6671,67 <sup>2)</sup>	14988,76	658,73
7	6390,80 <sup>3)</sup>	15647,49	1576,18
4	5805,98	17223,62	1016,34
6	5482,47	18239,96	

Nach dem Abschluß dieser Untersuchung ist mir eine Arbeit von Popow<sup>3)</sup> bekannt geworden. Der Verfasser zeigt hier, daß einige Linien in anderen Spektren mit auch den des Scandiums, Yttriums und Lanthans gesetzmäßig zusammenhängen in der Weise, daß sie sich als eine Art von Kombinationstripletten auffassen lassen. Es zeigt sich nun, daß für Yttrium und Lanthan Teile dieser Tripletten in der von mir gefundenen Anordnung der Linien eingehen. Für Lanthan z. B. gibt Popow folgende Triplette an:

1) Nach R. Thalén. Funke ungenau.

2) Nach J. M. Eder und E. Valenta. Funke.

3) S. Popow, Eine Gesetzmäßigkeit in den Linienspektren. Ann. d. Phys. 45, p. 147. 1914.

				15
				29889,59
				375,19
	20			12
	29658,35	696,43		30264,78
	1043,44			1043,63
25		12		6
29953,03	658,76	30611,79	696,62	31908,41

Die Wellenzahlen sind hier auf das Vakuum bezogen. Die drei Linien der letzten Horizontalreihe findet man indessen in meiner Tab. I wieder, wo sie in Beziehung zu noch zwei anderen Linien stehen (in Wahrheit drei, da die fünfte Linie dieser Gruppe fehlt). Ähnliches gilt für Yttrium.

Lund, im Oktober 1914.

(Eingegangen 7. Oktober 1914.)

6. *Über den Einfluß der Länge des Windrohrs auf die Tonstärke und Tonhöhe einer Zungenpfeife;*  
*von J. Rich. Ewald.*

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Straßburg.)

Die Zunge der Pfeife bestand aus Messing und war 12,5 mm lang und 1,5 mm breit. Sie wurde aus einem Gebläse von mehr als  $\frac{1}{2}$  Kubikmeter Inhalt unter 65 mm Wasserdruck angeblasen, und machte 680,0 Schwingungen. Da  $c' = 344,2$ , ergab sich  $l = 50,6$  cm. Damit stimmte gut überein, daß in einer 1,5 m langen Glasröhre, deren Lumen einen Durchmesser von 11 mm hatte, der Abstand zwischen den Lykopodiumknoten 1 und 4 bei gleicher Zimmertemperatur 76,1 cm betrug.

Die Pfeife befand sich in einem Messingrohr, natürlich mit einschlagend gestellter Zunge (vgl. Fig. 1).



Fig. 1.

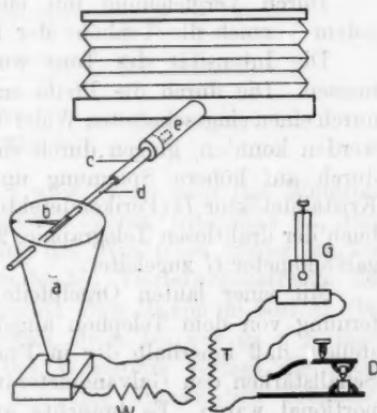


Fig. 2.

Die eine Seite dieses Messingrohrs bildete das Windrohr ( $d$  der Fig. 2), die andere Seite diente nur zur Befestigung der Pfeife und war unmittelbar an derselben (bei  $a$  der Fig. 1) verschlossen. Das Messingrohr ging durch die Wände eines auf ein sogenanntes Stentor-Telephon (Mixt und Genest) aufgesetzten Schalltrichters ( $a$  der Fig. 2). Ein Zeiger  $b$  an der Pfeife gestattete dafür sorgen zu können, daß die Pfeife immer die gleiche Lage dem Schalltrichter gegenüber beibehielt.

Das Windrohr bestand aus zwei ineinander gesteckten Messingröhren. Die äußere  $c$  hatte außen 11 mm Durchmesser; die engere  $d$  10 mm innen. Um die Einstellung der Länge des Windrohrs beim Hinein- und Hinausschieben der inneren Röhre zu erleichtern, war diese in Zentimeter eingeteilt. Von solchen ineinanderschiebbaren Messingröhren standen acht Paare zur Verfügung, die einen Bereich von 5,5—597 cm umfaßten. Das Gebläse lieferte einen sehr konstanten Luftstrom; aber der Blasebalg konnte leider nicht ganz direkt mit dem Windrohr in Verbindung gebracht werden; zwischen beiden befand sich noch ein weites Rohr  $e$  von 67 mm Lumen und 65 cm Länge. In diesem letzteren endete aber das Windrohr ganz frei, und ich überzeugte mich davon, daß dies weite Rohr keinen wesentlichen Einfluß auf das Ansprechen und die Tonhöhe der Pfeife hatte, also nicht etwa wie eine Verlängerung des Windrohrs wirkte.

Durch Vergleichung mit einem Tonvariator wurde bei jedem Versuch die Tonhöhe der Pfeife bestimmt.

Die Intensität des Tons wurde in folgender Weise gemessen. Die durch die Pfeife erzeugten Telephonströme, die durch einen eingeschalteten Widerstand  $W$  passend abgeschwächt werden konnten, gingen durch einen Transformator  $T$ . Hierdurch auf höhere Spannung umgeformt, wurden sie einem Kristalldetektor  $D$  (Perikondetektor<sup>1</sup>); vgl. J. Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, 2. Aufl.) und einem Drehspulgalvanometer  $G$  zugeleitet.

Mit einer lauten Orgelpfeife, die in verschiedener Entfernung von dem Telephon angeblasen wurde, ließ sich feststellen, daß innerhalb der in Frage kommenden Grenzen die Schallstärken den Galvanometerausschlägen einigermaßen proportional waren. Es brauchte auf genauere Proportionalität oder auf eine bessere Kenntnis der Abhängigkeit der Galvanometerausschläge von den Schallstärken kein Wert gelegt zu werden, da nur gezeigt werden sollte, daß die Pfeife desto leiser tönt, je mehr ihre Tonhöhe infolge ungünstiger Länge des Windrohrs herabgesetzt wird.

Wenn wir nun, mit unserem sehr langen Windrohr (600 cm)

1) Nachdem sich eine Rayleighsche Scheibe für die vorliegenden Versuche nicht bewährt hatte, machte mich Herr Prof. Gildemeister auf obigen Detektor aufmerksam.

beginnend, dieses von Zentimeter zu Zentimeter verkürzten, so veränderte sich das Verhalten der Pfeife immer in gleicher Weise in Perioden von  $1/4$  Wellenlänge. Jede dieser Perioden besteht aus zwei ziemlich gleichlangen Strecken des Windrohrs (also von etwa  $1/4$  Wellenlänge), die sich zunächst dadurch unterscheiden, daß die Pfeife innerhalb der einen Strecke überhaupt nicht anspricht. Teilen wir also das ganze Windrohr in  $1/4$ -Wellenstrecken<sup>1)</sup>, indem wir an der Pfeife, und zwar an der Stelle, wo die Schwingungen der Zunge die größten Amplituden haben (freies, dem Windrohr abgewendetes Ende der Zunge), beginnen und indem wir auch von hier anfangen die Strecken zu zählen, so versagt die Pfeife innerhalb aller geradzahligen Strecken, also innerhalb des 2., 4., 6. ... Wellenviertels (vgl. Fig. 3). Innerhalb der ungeraden Wellen-

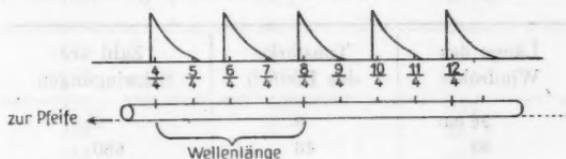


Fig. 3.

viertel tönt die Pfeife, fängt aber, wenn man das Windrohr allmählich verkürzt, nur mit schwacher Intensität an, tönt dann bei weiterer Verkürzung des Windrohrs immer stärker, bis sie am Ende der betreffenden Viertelwellenstrecke das Maximum der Intensität erreicht. Dies Maximum besteht aber nur für eine sehr kurze Strecke, denn bei nur ganz geringer noch weiterer Verkürzung des Windrohrs versagt die Pfeife ganz plötzlich. Will man also eine Zungenpfeife möglichst laut tönen lassen, so muß das Windrohr eine Länge haben, welche einer geraden Zahl von Viertelwellen, also einer beliebigen Zahl von halben Wellen entspricht. Dies ist leicht der schematischen Fig. 3 zu entnehmen, bei der oberhalb des Windrohres die Kurven der Tonstärken angegeben sind.

1) Diese Strecken fallen nicht genau mit den stehenden Schallwellen im Windrohr zusammen. Es folgen sich vielmehr in mittleren Längen derselben, von der Pfeife aus gerechnet: Punkt des Ansprechens der Pfeife, Teilpunkt  $n 1/2$  und Mittelpunkt des Bauches der stehenden Schallwelle.

Wenn bei der allmählichen Verkürzung des Windrohrs die Pfeife zu tönen beginnt, weicht ihre Schwingungszahl recht bedeutend von der Zahl ihrer Eigenschwingungen ab. Die Tonhöhe steigt dann mit dem Wachsen der Intensität allmählich an und erreicht erst in der Nachbarschaft des Intensitätsmaximums ihre normale (maximale) Größe.<sup>1)</sup>

Die Beeinflussung der Tonhöhe der Pfeife durch die Länge des Windrohrs besteht also immer nur in einer Vertiefung, nie in einer Erhöhung des normalen Tons. Die Erniedrigung der Schwingungszahl ist aber so bedeutend, daß es auf die Länge des Windrohrs sehr wesentlich ankommt. Bei unserer Pfeife sank der Ton von 680 auf 640 herab, also um mehr als einen Halbton.

Wir geben als Beispiel die in der Strecke 98—143 cm Windrohränge (9—11 Viertelwellenlänge) gefundenen Werte.

Länge des Windrohrs	Tonstärke der Pfeife <sup>2)</sup>	Zahl der Schwingungen
98 cm	0	0
99	46	680
100	42	680
101	37	680
101,2 Ende der 8. Viertelwellenlänge		
102	32,5	680
103	30	680
104	28	678
105	24,5	677,5
106	20,5	676
107	18	674
108	14,5	671
109	11	670
110	8,5	668
111	7	665
112	6	661
113	4,5	657
113,8 Ende der 9. Viertelwellenlänge		
114	4	652
115	3	647

1) Als normale Tonhöhe wird hier die Schwingungszahl bezeichnet, die die Pfeife ausführt, wenn sie ohne Wind- und Ansatzrohr, aber bei gleicher Windstärke angeblasen wird.

2) Galvanometerausschläge.

Länge des Windrohrs	Tonstärke der Pfeife	Zahl der Schwingungen
116	1	640
117—123	0	0
124	42	680
125	87	680
126	83	680
126,5 Ende der	10. Viertelwellenlänge	
127	30,5	680
128	28	680
129	25	679
130	22	678
131	20	675
132	17	674
133	14,5	672,5
134	12	670
135	9	667
136	8	665
137	6,5	661
138	5	657,5
139	4	655
139,1 Ende der	11. Viertelwellenlänge	
140	2,5	650
141	2	647
142	1	640
143	0	0

Die Viertelwellenstrecken werden nicht ganz genau von der Pfeife eingehalten. Vielmehr geht der Bereich, innerhalb dessen die Pfeife anspricht, beiderseits etwas über die Grenzen der ungeraden Viertelwellenstrecken hinaus. Dies ist besonders auffallend an der der Pfeife näher gelegenen Grenze der betreffenden Windrohrstrecke, also dort, wo die Pfeife plötzlich versagt, da die stehenden Schallwellen im Windrohr rückwärts gegen unsere Teilstrecken verschoben sind (vgl. Anm. p. 1211).

Zu der obigen Tabelle ist noch zu bemerken, daß die Zahlen in umgekehrter Reihenfolge, als hier angegeben ist, gewonnen wurden, d. h. es wurde stets mit dem längeren Windrohr angefangen und dies dann allmählich verkürzt. Wenn man zur Kontrolle wieder rückwärts ging, also das Windrohr wieder verlängerte, so stimmten die Zahlen gut mit den vorher gewonnenen überein, nur trat gewöhnlich das plötzliche und

starke Ansprechen der Pfeife erst bei einer etwas größeren Länge des Windrohrs ein. Oder mit anderen Worten: Bei allmählicher Verkürzung des Windrohrs tönt die Pfeife noch bei Längen weiter, bei denen sie bei Verlängerung des Windrohrs noch nicht zu schwingen beginnt. Diese Differenz kann 1—2 cm betragen.

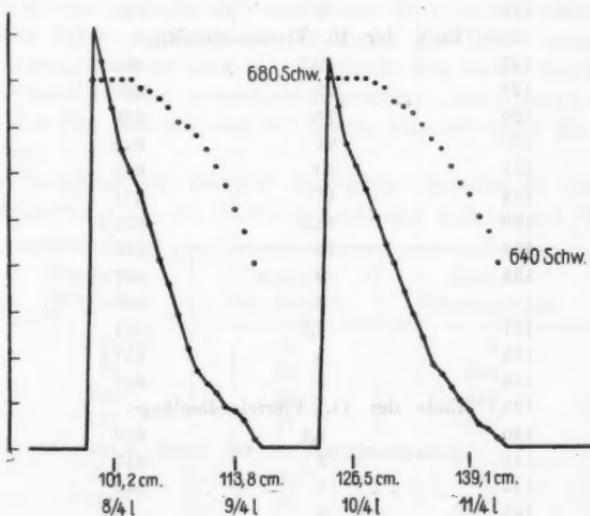


Fig. 4.

Die oben gegebene Tabelle ist in Fig. 4 in der Weise graphisch dargestellt; daß die Abszissenachse der Länge des Windrohrs entspricht. Die Viertelwellenlängen sind darunter besonders vermerkt. Die Ordinaten der ausgezogenen Kurve entsprechen den Tonstärken in Galvanometerausschlägen, die Ordinaten der punktierten Kurve den Tonhöhen. Für letztere Ordinaten bedeutet  $\frac{2}{3}$  Millimeter 1 Schwingung, und die Abszissenachse oder die Ordinate 0 entspricht einer Tonhöhe von 600 Schwingungen.

Die Pfeife wurde innerhalb der ersten 48 Viertelwellenlängen untersucht. Bei kurzen Windrohrängen erfolgte das plötzliche Versagen der Pfeife bei etwas längeren Windrohrängen, daher fast genau bei  $n l/2$ .

Schlussfolgerungen.

In dem Windrohr bilden sich, wie man das leicht durch Staubfiguren zeigen kann, stehende Wellen aus. Die Knoten derselben haben Abstände voneinander, die einer halben Wellenlänge entsprechen. Am Ende des Windrohrs muß sich, damit die Pfeife gut anspricht, etwa die Mitte eines Schwingungsbauches befinden. Das ist alles leicht erklärlich. Aber weshalb versagt die Pfeife so plötzlich, wenn das Windrohr etwas kürzer als  $n l/2$  wird, da sie doch nur allmählich an Intensität und Tonhöhe verliert, wenn man das Windrohr länger als  $n l/2$  macht? Weshalb liegen die Schwingungsbedingungen nicht symmetrisch zum Optimum?

Ich sehe die Erklärung in der Theorie, die ich für das Zustandekommen der Schwingungen der Zungenpfeifen gegeben habe<sup>1)</sup>), und sehe auch zugleich in der oben beschriebenen Wirkung des Windrohrs eine Bestätigung meiner Theorie. Letztere lautet etwa: Vorschwung und Rückschwung einer einschlagend-durchschlagend gestellten Zungenpfeife würden durch den Luftstrom in gleicher Weise angetrieben und gehemmt werden, und es würde daher ein dauernder Schwingungszustand unmöglich sein, wenn nicht noch ein besonderer Umstand einen Antrieb erzeugte, der nicht durch eine entsprechende Hemmung kompensiert wird. Dieser einseitige Antrieb kommt dadurch zustande, daß in dem Moment, wenn die Zunge bei ihrem Vorschwunge die Röhrenöffnung verschließt, eine antriebende positive Stoßwelle (pneumatischer Widder) entsteht.

Diese Stoßwelle gibt uns auch die Erklärung für das vorliegende Problem. Sie pflanzt sich als positive Welle durch das Windrohr fort, wird aber dann am offenen Ende desselben als negative Welle reflektiert. Wie sich experimentell feststellen läßt, steigt die Kurve dieser Stoßwelle sehr steil an, fällt aber weniger steil ab. Wo sich die positiven und die negativen Wellen begegnen, superponieren sie sich und heben sich einander auf. Wir wollen diese Punkte, von denen also die beiden Wellen stets gleichweit entfernt sind, ihre Treffpunkte nennen; sie entsprechen den Knotenpunkten stehender Wellen, liegen aber nicht genau an den gleichen Stellen des

1) J. Rich. Ewald, Die Physiologie des Kehlkopfes usw. im Handb. d. Laryngologie, herausg. von Heymann, Bd. 1. p. 176. Wien 1898.

Windrohrs, wo sich die Mitten der Bäuche der stehenden Schallwellen befinden.

Es kommt nun ganz darauf an, wo sich der erste Treffpunkt der Stoßwellen befindet. Liegt er dort, wo sonst die positive Stoßwelle die Zunge antreibt, so kann der Stoß nicht mehr dauernd zur Wirkung kommen, da ja die reflektierten negativen Stoßwellen die positiven nicht zustande kommen lassen, und es fehlt dann der Pfeife der wesentliche Antrieb. Dieser fehlt auch, wenn das Windrohr kürzer als  $n l/2$  ist. In diesem Falle erreicht nämlich die reflektierte negative Stoßwelle mit ihrem steilen Anfangsteil die Zunge vor dem Zeitpunkt, in dem die positive Stoßwelle entstehen würde und hindert eine genügende Ausbildung derselben.

Ist dagegen das Windrohr länger als  $n l/2$ , so treibt der Anfangsteil der positiven Stoßwelle die Zunge an und die etwas später anlangende negative Stoßwelle wird durch den Teil der positiven Welle, den sie an der betreffenden Stelle noch trifft, wesentlich abgeschwächt.

Es wird also durch diese Theorie die Tatsache verständlich, daß bei gewissen Längen des Windrohrs (die etwas kleiner als  $n l/2$  sind) eine geringe Verkürzung desselben das Ansprechen der Pfeife plötzlich verhindert, während seine Verlängerung nur allmählich die Intensität und die Höhe des Tons herabsetzt.<sup>1)</sup>

1) Die Unmöglichkeit, eine Zungenpfeife bei gewissen Längen des Windrohres anzublasen, machte sich auch bei der Konstruktion von Stimmgabeln bemerkbar, die in ähnlicher Weise wie eine Zungenpfeife angetrieben wurden (vgl. J. Rich. Ewald, Durch einen Luft- oder Wasserstrom bewegte Stimmgabeln, Pflügers Archiv, 44, p. 555. 1889). Damals gab ich daher an, es solle immer ein Windkessel in das Windrohr eingeschaltet werden, wodurch das Ansprechen der Stimmgabel von der Länge des Windrohrs unabhängig gemacht werden kann.

(Eingegangen 7. September 1914.)

**7. Zur Theorie  
der Lichtabsorption in Metallen und Nichtleitern;  
von George Jaffé.**

A. Metalle.

Die Drudesche Theorie der optischen Erscheinungen in Metallen<sup>1)</sup> nimmt an, daß außer den quasielastisch gebundenen Ionen, welche man zur Erklärung der Dispersion und Absorption in anderen Stoffen heranzieht, in Metallen mindestens noch eine Art von frei beweglichen Ionen vorhanden ist. Von diesen „Leitungs“-Ionen wird weiter angenommen, daß sie bei ihrer Bewegung einen Reibungswiderstand erfahren, der proportional der Geschwindigkeit ist und bei den periodischen Bewegungen im Lichte — unabhängig von der Periode desselben — den gleichen Betrag hat wie bei konstanten Strömen. Diese letzte Annahme kann nur als provisorisch angesehen werden; denn, nimmt man den Widerstand, welchen die Ionen bei ihrer Bewegung erfahren, als durch Stöße erzeugt an (wie das ja auch die Drudesche Theorie der Leitfähigkeit tut), so läßt sich nicht von vornherein übersehen, wie sich der Widerstand ändert, wenn bei schnell periodischen Vorgängen die Periode der Bewegung vergleichbar wird mit der Zeit, welche im Mittel zwischen zwei Stößen vergeht. In der Tat hat Drude selbst Abweichungen, die sich zwischen seiner Theorie und der Erfahrung ergaben, auf die Unzulässigkeit der eben charakterisierten Annahme zurückgeführt.<sup>2)</sup>

Im folgenden soll die Annahme einer mit der Geschwindigkeit proportionalen Reibungskraft aufgegeben werden, und es soll die elektrische Strömung, die sich in einem Metall unter dem Einfluß einer periodischen elektrischen Kraft ausbildet,

1) P. Drude, Physikal. Zeitschr. 1. p. 161. 1900; Ann. d. Phys. 14. p. 936. 1904; Lehrbuch der Optik. 3. Aufl. p. 386.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 14. p. 940. 944. 1904.

unter der Voraussetzung berechnet werden, daß die Reibung nur durch Stöße erzeugt wird. Diese Berechnung läßt sich mit Hilfe der Methode durchführen, welche Lorentz in seiner Elektronentheorie der Metalle ausgebildet hat<sup>1)</sup>; es sollen darum auch dieselben Voraussetzungen wie in der Lorentzschen Theorie eingeführt werden.

Wir nehmen also an, daß in Metallen nur eine Art von frei beweglichen Ionen, nämlich Elektronen, vorhanden ist; die Elektronen sowohl, wie die Metallatome, sollen sich wie ideal elastische Kugeln verhalten und die Masse der Metallatome so groß sein, daß sie als unbeweglich angesehen werden dürfen. Ferner sollen die Zusammenstöße zwischen Elektronen vernachlässigt, also nur Stöße zwischen Elektronen und Atomen berücksichtigt werden.

Bezeichnet man nun mit  $\epsilon$  die Ladung eines Elektrons, mit  $\xi, \eta, \zeta$  seine Geschwindigkeitskomponenten — die Resultante heiße  $r$  — und nennt man

$$f(\xi, \eta, \zeta)$$

die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeiten, so bedeutet

$$(1) \quad J = \epsilon \int \xi f d\lambda$$

die elektrische Stromdichte in der  $x$ -Richtung, wenn unter  $d\lambda$  ein Element im „Geschwindigkeitsraum“ verstanden und die Integration über diesen ganzen Raum erstreckt wird.

Es ergibt sich nun die Aufgabe, die Funktion  $f$  und dann den Ausdruck (1) zu berechnen. Die Differentialgleichung, welcher die Funktion  $f$  zu genügen hat, ist von Lorentz in allgemeinster Form aufgestellt worden, und zwar für den Fall, daß in der  $x$ -Richtung eine Kraft wirkt, welche den Elektronen eine Beschleunigung  $X$  erteilt. Diese Differentialgleichung lautet:

$$(2) \quad X \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{\partial f}{\partial t} = b - a,$$

und dabei sind  $b$  und  $a$  zwei Funktionen, welche den Einfluß

1) H. A. Lorentz, Versl. Akad. v. Wetensch. zu Amsterdam 13, p. 493. 1905; Arch. Néerl. (2) 10, p. 836. 1905; man vgl. H. A. Lorentz, The Theory of Electrons. B. G. Teubner, Leipzig 1909. Anhang 29.

der Stöße auf die Verteilung der Geschwindigkeiten darstellen. Betrachtet man nämlich diejenige Gruppe von Elektronen, welche zur Zeit  $t$  im Volumelement  $dS$  des Metalles und deren Geschwindigkeitspunkt im Element  $d\lambda$  des Geschwindigkeitsraumes liegt, so soll  $a dS d\lambda dt$  die Zahl der Stöße darstellen, welche die bezeichnete Gruppe von Elektronen während  $dt$  erfährt. Durch jeden dieser Stöße geht also der betreffenden Gruppe ein Elektron verloren. Ebenso bezeichnet  $b dS d\lambda dt$  die Zahl der Stöße, durch welche neue Elektronen während  $dt$  in die Gruppe gelangen. Lorentz berechnet nun die Funktionen  $a$  und  $b$  und sucht eine partikuläre Lösung der Fundamentalgleichung (2) für den Fall, daß  $X$  konstant ist und  $f$  nicht von  $y$  oder  $z$  abhängt. Die Berechnung von  $a$  und  $b$  bleibt nun bei dem hier behandelten Problem genau dieselbe, wie bei Lorentz; es soll nur  $X$  nicht als konstant, sondern als periodische Zeitfunktion eingeführt werden. Sucht man also wiederum nach einer Lösung für den Fall, daß  $f$  weder von  $y$  noch von  $z$  abhängt, so bleibt die aus (2) entstehende Gleichung die gleiche wie bei Lorentz, bis auf den einzigen Umstand, daß  $\partial f / \partial t$  nicht gleich 0 gesetzt werden darf. Man findet so

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} n_1 R^2 r \int \{f(\xi', \eta', \zeta') - f(\xi, \eta, \zeta)\} \cos \vartheta d\omega \\ \quad = X \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial t}; \end{array} \right.$$

dabei bedeutet  $n_1$  die Zahl der Atome pro ccm,  $R$  die Summe der Radien eines Atoms und eines Elektrons und  $\vartheta$  den Winkel zwischen der Zentrallinie im Moment des Stoßes und der Geschwindigkeit  $r$ . Findet der Stoß so statt, daß im Moment des Stoßes die Zentrallinie innerhalb des kleinen räumlichen Winkels  $d\omega$  liegt, so gehen die Geschwindigkeitskomponenten  $\xi, \eta, \zeta$  durch den Stoß in die Werte  $\xi', \eta', \zeta'$  über. Die Integration ist bei konstantem  $\xi, \eta, \zeta$  über alle Werte von  $d\omega$  zu erstrecken, und es bestehen die Verknüpfungsgleichungen

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi' = \xi - 2r \cos \vartheta \cos f; \quad \eta' = \eta - 2r \cos \vartheta \cos g; \\ \zeta' = \zeta - 2r \cos \vartheta \cos h, \end{array} \right.$$

wo  $f, g, h$  die Winkel zwischen der Zentrallinie und den Achsen im Moment des Stoßes sind.

Wir machen nun mit Lorentz die weiteren Annahmen, daß bei Abwesenheit des periodischen elektrischen Feldes  $f$  mit dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz zusammenfällt, und daß die mittlere lebendige Kraft eines Elektrons den gleichen, der absoluten Temperatur proportionalen Wert  $\alpha T$  hat, wie ein Gasmolekül. Unter diesen Umständen wird

$$(5) \quad f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-h r^2},$$

und die Konstanten  $A$  und  $h$  sind durch die Masse  $m$  der Elektronen, ihre Zahl pro ccm  $N$  und die Temperatur  $T$  bestimmt; nämlich

$$(6) \quad \begin{cases} N = A \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3}} \\ h = \frac{3m}{4\alpha T}. \end{cases}$$

Für den Fall, daß ein elektrisches Feld vorhanden ist, setzen wir wiederum mit Lorentz:

$$(7) \quad f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-h r^2} + \varphi(\xi, \eta, \zeta),$$

wo  $A$  und  $h$  die gleiche Bedeutung haben sollen wie in (6). Daraus folgen für  $\varphi$  die Bedingungsgleichungen

$$(8) \quad \int \varphi d\lambda = 0; \quad \int \varphi r^2 d\lambda = 0.$$

Halten wir nun weiter an der Lorentzschen Annahme fest, daß in (7) das Zusatzglied  $\varphi(\xi, \eta, \zeta)$  so klein ist, daß es in den beiden ersten Gliedern auf der rechten Seite von (3) neben  $A \cdot e^{-h r^2}$  vernachlässigt werden darf, so ergibt sich aus (3) und (7)

$$(9) \quad \begin{cases} n_1 R^2 r \int \{\varphi(\xi', \eta', \zeta') - \varphi(\xi, \eta, \zeta)\} \cos \vartheta d\omega - \frac{\partial \varphi}{\partial t} \\ = \left( -2h A X + \frac{dA}{dx} - r^2 A \frac{dh}{dx} \right) \xi \cdot e^{-h r^2}. \end{cases}$$

Ist nun  $X$  eine periodische Zeitfunktion

$$(10) \quad X = X_0 e^{i\omega t},$$

so versuchen wir, die Gleichung (9) durch den Ansatz

$$(11) \quad \varphi(\xi, \eta, \zeta) = \xi \cdot X(r) e^{i\omega t}$$

zu befriedigen. Dieser Ansatz genügt den Bedingungen (8); setzt man ihn in (9) ein, so bleibt die Integration unverändert

wie bei Lorentz bestehen, da nur der Faktor  $e^{i\nu t}$  vor das Integral tritt. Es ergibt sich also:

$$(12) \quad \begin{cases} -(\pi n_1 R^2 \xi r \chi(r) + i\nu \xi \chi(r)) e^{i\nu t} \\ = \left( -2\hbar A X_0 e^{i\nu t} + \frac{dA}{dx} - r^2 A \frac{dh}{dx} \right) \xi e^{-hr^2}. \end{cases}$$

Aus dieser Gleichung fällt  $\xi$  heraus; (11) stellt also eine mögliche Lösung dar und  $\chi(r)$  bestimmt sich aus (12).

Führen wir nun die weitere Spezialisierung ein, daß im betrachteten Metall überall die gleiche Temperatur besteht (d. h.  $\frac{dA}{dx} = \frac{dh}{dx} = 0$ ), und definieren wir die „mittlere freie Weglänge“  $l$  durch die Gleichung

$$(13) \quad l = \frac{1}{\pi n_1 R^2},$$

so ergibt sich das Resultat:

$$(14) \quad \chi(r) = \frac{l}{r + i\nu l} 2\hbar A X_0 e^{-hr^2}.$$

Der elektrische Strom ist nun nach (1), (7), (11)

$$(15) \quad J = \epsilon \int \xi^2 \chi(r) e^{i\nu t} d\lambda.$$

Ersetzt man hier  $\xi^2$  durch  $\frac{1}{3}r^2$ , sowie  $d\lambda$  durch  $4\pi r^2 dr$  und führt die elektrische Feldstärke  $E$  durch die Gleichung

$$(16) \quad X = \frac{sE}{m}$$

ein, so ergibt (15) mit Hilfe von (14) (16) und (10)

$$(17) \quad J = \frac{8\pi s^2 l \hbar A}{3m} E \int_0^\infty \frac{r^4 e^{-hr^2}}{r + i\nu l} dr.$$

Über die Ausführung der in (18) auftretenden Quadratur wird weiter unten das Nötige gesagt werden. Es sei hier nur erwähnt, daß der Faktor von  $E$  die Leitfähigkeit des Metalls als Funktion von  $\nu$  darstellt. Für unendlich langsame Schwingungen (d. h.  $\nu = 0$ ) liefert die Quadratur  $1/2\hbar^2$  und der Faktor von (17) ergibt dann den Wert der Lorentzschen Theorie:

$$(18) \quad \sigma = \frac{4\pi l A s^2}{3\hbar m},$$

was nach (6) gleichbedeutend ist mit

$$(19) \quad \sigma = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot \frac{e^2 l N u}{\pi T},$$

wenn

$$(20) \quad \frac{m u^2}{2} = \alpha T$$

gesetzt wird,  $u$  also diejenige Geschwindigkeit bedeutet, deren Quadrat gleich dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat ist.

Ist  $\nu$  von  $O$  verschieden, so wird die Leitfähigkeit komplex, d. h. der elektrische Strom hat eine Phasenverschiebung gegen die Feldstärke; zugleich nimmt der absolute Betrag der Leitfähigkeit mit steigendem  $\nu$  dauernd ab und verschwindet für sehr große  $\nu$ . Phasenverschiebung und absoluter Betrag der Leitfähigkeit lassen sich auf Grund der unten ausgeführten Quadraturen einzeln berechnen; hier sollen zunächst nur die Folgerungen für das optische Verhalten der Metalle gezogen werden.

Betrachten wir also jetzt ebene Wellen, die sich in dem Metall nach der  $z$ -Richtung fortpflanzen und deren elektrischer Vektor in die  $x$ -Richtung fällt, so ist zu setzen:

$$(21) \quad E = E_0 e^{i\nu(t - \frac{nx}{c})},$$

wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Aether und  $n$  den komplexen Brechungsindex des Metalles bedeutet. Um diesen letzteren zu bestimmen, verfahren wir in der bekannten Weise. Nach (21) wird

$$(22) \quad E = - \frac{i}{\nu} \frac{\partial E}{\partial t};$$

setzt man diesen Ausdruck in (17) ein und fügt dazu den Verschiebungsstrom im freien Äther  $\frac{1}{4\pi} \frac{\partial E}{\partial t}$ , so wird die gesamte Stromdichte  $j_x$  in elektrostatischem Maße

$$(23) \quad j_x = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial E}{\partial t} \left[ 1 - \frac{4\pi i}{\nu} \cdot \frac{8\pi e^2 l h A}{3m} \int_0^\infty \frac{r^4 e^{-hr^2}}{r + i\nu l} dr \right].$$

Hier stellt nun der Ausdruck in der Klammer das Quadrat des Brechungsindex  $n$  dar, für den Fall, daß außer den Leitungs-

elektronen keine weiteren Ionen vorhanden sind.<sup>1)</sup> Setzen wir also jetzt

$$(24) \quad n = n(1 - i\kappa),$$

wo  $n$  den reellen Brechungsindex und  $\kappa$  den Absorptionsindex bedeutet, so ergibt sich durch Scheidung des Reellen und Imaginären:

$$(25) \quad n^2(1 - \kappa^2) = 1 - 4\pi l \frac{8\pi \epsilon^2 l h A}{3m} \int_0^\infty \frac{r^4 e^{-hr^2}}{r^2 + \nu^2 l^2} dr,$$

$$(26) \quad n^2 \kappa = \frac{2\pi}{\nu} \frac{8\pi \epsilon^2 l h A}{3m} \int_0^\infty \frac{r^5 e^{-hr^2}}{r^2 + \nu^2 l^2} dr.$$

Diese beiden Ausdrücke lassen sich noch in eine andere Form bringen, wenn man den Ausdruck (18) für die Leitfähigkeit benutzt; es ergibt sich dann nach einfacher Umrechnung:

$$(27) \quad n^2(1 - \kappa^2) = 1 - 2\sqrt{\pi^3 h l^8} \cdot \sigma \cdot J_1$$

$$(28) \quad n^2 \kappa = \frac{2\pi}{\nu} \cdot \sigma \cdot J_2$$

mit der Bedeutung

$$(29) \quad J_1 = 4 \sqrt{\frac{h^3}{\pi}} \int_0^\infty \frac{r^4 e^{-hr^2}}{r^2 + \nu^2 l^2} dr$$

$$(30) \quad J_2 = 2 h^2 \int_0^\infty \frac{r^5 e^{-hr^2}}{r^2 + \nu^2 l^2} dr.$$

Um die Quadraturen auszuführen, sondern wir zunächst die echt gebrochenen Teile aus den Funktionen ab und finden

$$(31) \quad J_1 = 4 \sqrt{\frac{h^3}{\pi}} \left\{ \int_0^\infty r^2 e^{-hr^2} dr - \nu^2 l^2 \int_0^\infty e^{-hr^2} dr + \nu^4 l^4 \int_0^\infty \frac{e^{-hr^2}}{r^2 + \nu^2 l^2} dr \right\}$$

$$(32) \quad J_2 = 2 h^2 \left\{ \int_0^\infty r^3 e^{-hr^2} dr - \nu^3 l^2 \int_0^\infty r e^{-hr^2} dr + \nu^4 l^4 \int_0^\infty \frac{r e^{-hr^2}}{r^2 + \nu^2 l^2} dr \right\}.$$

1) Man vgl. z. B. P. Drude, Lehrbuch der Optik, Kap. V. 1.

Die ersten zwei Integrale jeder dieser zwei Formeln sind ohne weiteres ausführbar; die letzten können auf bekannte transzendente Funktionen zurückgeführt werden. Um dieses zu erreichen, gehen wir von dem Integral

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} I = \int_0^\infty \frac{e^{-hx^2} dx}{x + ia} = I_1 - i I_2 \\ I_1 = \int_0^\infty \frac{xe^{-hx^2} dx}{x^2 + a^2} \\ I_2 = \int_0^\infty \frac{a e^{-hx^2} dx}{x^2 + a^2} \end{array} \right.$$

aus. Durch die Substitution

$$h(x^2 + a^2) = s$$

geht  $I_1$  in die Form über

$$(34) \quad \int_0^\infty \frac{xe^{-hx^2} dx}{x^2 + a^2} = - \frac{e^{ha^2}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-s} ds}{s} = - \frac{e^{ha^2}}{2} Ei(-ha^2),$$

wo unter

$$(35) \quad Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^{-u}}{u} du$$

der Integrallogarithmus verstanden ist.

Um  $I_2$  auszuwerten, berücksichtigen wir, daß in  $I_1$  der Integrandus eine ungerade Funktion von  $x$ , in  $I_2$  dagegen eine gerade Funktion ist; folglich ist

$$(36) \quad I' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-hx^2} dx}{x + ia} = -2i I_2.$$

Multipliziert man nun  $I'$  mit dem bekannten Integrale

$$(37) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hy^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{h}}$$

und führt Polarkoordinaten ein, so ergibt sich

$$(38) \quad I' \cdot \sqrt{\frac{\pi}{h}} = -2i \sqrt{\frac{\pi}{h}} I_2 = \int_0^\infty e^{-hr^2} r dr \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{r \cdot \cos \varphi + ia}.$$

Die Integration nach  $\varphi$  läßt sich mit Hilfe des Cauchyschen Satzes in der komplexen Zahlenebene ausführen und liefert<sup>1)</sup>

$$(39) \quad \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{r \cdot \cos \varphi + i a} = - \frac{2\pi i}{\sqrt{r^2 + a^2}}.$$

Setzt man (39) in (38) ein und führt dann die Substitution

$$(40) \quad h(r^2 + a^2) = \varrho^2$$

aus, so liefert (38)

$$-2i\sqrt{\frac{\pi}{h}} I_2 = -\frac{2\pi i}{\sqrt{h}} e^{h a^2} \int_0^\infty e^{-\varrho^2} d\varrho$$

oder

$$(41) \quad \int_0^\infty \frac{a e^{-hx^2} dx}{x^2 + a^2} = \frac{\pi}{2} e^{h a^2} (1 - \Phi(\sqrt{h} a^2)),$$

wo

$$(42) \quad \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

das Gaußsche Fehlerintegral bedeutet.

Vermöge (34) und (41) sind nun auch die letzten Quadrate in (31) und (32) ausführbar, und man erhält schließlich

$$(43) \quad J_1 = 1 - 2h\nu^2 l^2 + 2\sqrt{\pi h^3} \nu^3 l^3 \cdot e^{h\nu^2 l^2} (1 - \Phi(\sqrt{h} \nu^2 l^2))$$

$$(44) \quad J_2 = 1 - h\nu^2 l^2 - h^2 \nu^4 l^4 \cdot e^{h\nu^2 l^2} Ei(-h\nu^2 l^2).$$

Setzt man nun diese Ausdrücke in (27) und (28) ein und substituiert zugleich die neue Variable

$$(45) \quad z = \sqrt{h} \cdot \nu \cdot l,$$

so ergibt sich nach einfacher Umrechnung

$$(46) \quad \Psi_1 = \frac{\nu(n^2(1-z^2) - 1)}{\sigma \cdot 2\sqrt{\pi z^2}} = -z + 2z^3 - 2\sqrt{\pi} z^4 e^{z^2} (1 - \Phi(z))$$

$$(47) \quad \Psi_2 = \frac{\nu \cdot n^2 z}{\sigma \cdot 2\pi} = 1 - z^2 - z^4 e^{z^2} Ei(-z^2).$$

1) Die Formel (39) ergibt sich auch aus D. Bierens de Haan, Verhandl. d. Kon. Akad. te Amsterdam IV. 1858, Taf. 90, Formel (11) durch einen einfachen Grenzübergang.

Es ergibt sich also das einfache Resultat, daß die Ausdrücke  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$ , die aus den optischen Konstanten, der Periode  $\nu$  und der Leitfähigkeit  $\sigma$  gebildet sind, universelle Funktionen des einzigen Arguments  $z$  sind. Dieses Argument  $z$  hat nun eine anschauliche physikalische Bedeutung; nach (6) und (20) ist nämlich

$$(48) \quad \sqrt{h} \cdot l = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{u},$$

$\sqrt{h} \cdot l$  ist also proportional der Zeit  $\tau_1$ , während welcher im Mittel eine freie Weglänge durchlaufen wird. Da nun  $\nu$  umgekehrt proportional der Dauer einer Lichtschwingung  $\tau_2$  ist, hängen also  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  nur von dem Verhältnis der beiden eben charakterisierten Zeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  ab, oder, wie sich das auch ausdrücken läßt, von dem Verhältnis der Zahl der Schwingungen zur Zahl der Stöße pro Sekunde. Mit dieser Aussage ist gleichzeitig die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Temperatur auf die Veränderung von  $\sigma$  und  $l$  mit der Temperatur zurückgeführt.

Für die beiden Transzendenten  $Ei(z)$  und  $\Phi(z)$  liegen Entwickelungen für kleine und große Werte von  $z$ , sowie auch numerische Tafeln vor.<sup>1)</sup> Für kleine  $z$  ergibt sich

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = -z + 2z^3 - 2\sqrt{\pi} \cdot z^4 + \dots \\ \Psi_2 = 1 - z^2 - z^4 \left( 0,577216 + \ln z^2 \left( 1 + z^2 + \frac{z^4}{4} \right) \right) + \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} z \\ \text{klein} \end{array}$$

und für große  $z$

$$(50) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{z} + \frac{3 \cdot 5}{2^2} \cdot \frac{1}{z^3} - \frac{3 \cdot 5 \cdot 7}{2^3} \cdot \frac{1}{z^5} + \dots \\ \Psi_2 = \frac{2!}{z^2} - \frac{3!}{z^4} + \frac{4!}{z^6} - \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} z \\ \text{groß} \end{array}$$

Um die Vergleichung mit der Drudeschen Theorie durchzuführen, bringen wir die Drudeschen Formeln auf die analoge Form wie (46) (47). Unter der Annahme, daß nur eine Art von Leitungsionen und keine quasielastisch gebundenen

1) Man vgl. E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln. Leipzig 1909. p. 19 u. 31; für Werte von  $z$ , die größer als etwa 1,5 sind, müssen für  $\Phi(z)$  die genaueren Werte in der Tabelle bei E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung, B. G. Teubner, Leipzig 1908, benutzt werden.

Ionen vorhanden sind, ist nach Drude<sup>1)</sup> in unserer Bezeichnung

$$(51) \quad \begin{cases} n'^2 (1 - x'^2) = 1 - 4 \pi \frac{N}{r} \frac{\frac{m}{r s^2}}{1 + \frac{m^2 \nu^2}{r^2 \epsilon^4}} \\ n'^2 x' = \frac{2 \pi}{\nu} \frac{N}{r} \frac{1}{1 + \frac{m^2 \nu^2}{r^2 \epsilon^4}}, \end{cases}$$

dabei bedeutet  $r$  die konstant vorausgesetzte Reibungskonstante, also

$$(52) \quad \sigma = \frac{N}{r}$$

die Leitfähigkeit. Identifizieren wir (52) mit unserem Ausdruck (18) und berücksichtigen die erste Gleichung (6), so wird

$$(53) \quad \frac{m}{r s^2} = \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} \sqrt{h} l,$$

und aus (51) ergeben sich die (46), (47) analogen Gleichungen

$$(54) \quad \begin{cases} \Psi_1' = \frac{\nu (n'^2 (1 - x'^2) - 1)}{\sigma \cdot 2 \sqrt{\pi} s^2} = - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\frac{4}{3 \sqrt{\pi}} \cdot z}{1 + \frac{16}{9 \cdot \pi} \cdot z^2} \\ \Psi_2' = \frac{\nu \cdot n'^2 x'}{\sigma \cdot 2 \pi} = \frac{1}{1 + \frac{16}{9 \cdot \pi} z^2}. \end{cases}$$

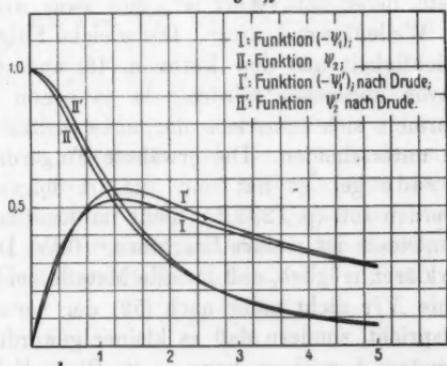


Fig. 1.

Der Verlauf der universellen Funktionen  $(-\Psi_1)$  und  $\Psi_2$  ist in der Fig. 1 durch die Kurven I und II dargestellt, ebenso der Verlauf von  $(-\Psi_1')$  und  $\Psi_2'$  in den Kurven I' und II'.

1) P. Drude, Lehrbuch d. Optik. 3. Aufl. p. 387, 388.

Wie man sieht, ergeben die Drudeschen Formeln nahezu denselben Verlauf, wie die hier aufgestellten, und es folgt daraus, daß die Annahme einer konstanten, der Geschwindigkeit proportionalen Reibungskraft Resultate liefert, die numerisch nur wenig von den Ergebnissen der hier gegebenen strengerem Theorie abweichen.

Dieses Resultat ist in erster Linie darum von Wichtigkeit, weil es nun nicht mehr angängig ist, die schon früher beobachteten Abweichungen zwischen der Drudeschen Theorie und der Erfahrung gerade auf den Umstand zurückzuführen, daß die Annahme einer konstanten Reibungskraft fehlerhaft sei. Die Abweichungen, um die es sich hier handelt, treten einerseits zutage in dem Verhalten des Reflexionsvermögens für ziemlich lange Wellen (etwa  $1-12 \mu$ ), andererseits in dem gesamten optischen Verhalten der Metalle im Gebiete sichtbaren Lichts.

Bedeutet  $R$  das Reflexionsvermögen der Metalle, so hat Drude<sup>1)</sup> aus den Formeln seiner Theorie (falls nur eine freie Elektronenart vorhanden und der Einfluß der Polarisationsionen nicht beträchtlich ist) gefolgt, daß sich für  $1 - R$  ein Wert ergibt, der „kleiner als der aus der Leitfähigkeit des Metalles allein berechnete Wert ist, und zwar um so mehr, je kleiner die Wellenlänge  $\lambda$  wird“. Die gleiche Folgerung läßt sich mit Leichtigkeit aus den Formeln (46) und (47) ziehen, doch soll davon abgesehen werden, da ja schon gesagt ist, daß diese Formeln sich numerisch nur unbeträchtlich von den Drudeschen unterscheiden. Die erwähnte Folgerung ist nun, wie schon Drude gezeigt hat und wie im folgenden näher ausgeführt werden soll (p. 1233 ff.), nicht im Einklang mit der Erfahrung. „Dieses ist meines Erachtens,“ führt Drude aus, „nur so zu erklären möglich, daß für alle Metalle bei kleineren  $\lambda$  das Verhältnis  $N/r$  nicht mehr nach (52) der normalen Leitfähigkeit entspricht, sondern daß es kleiner geworden ist, da  $r$  mit abnehmendem  $\lambda$  wachsen kann . . .“ Diese Erklärung ist durch die vorliegenden Berechnungen als hinfällig erwiesen; ein anderer Versuch, die Zunahme von  $1 - R$  mit abnehmendem  $\lambda$  zu erklären, wird weiter unten gegeben werden.

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 14. p. 940 ff. 1904.

Was nun das optische Verhalten der Metalle im Gebiete sichtbaren Lichtes und im Ultravioletten betrifft, so ist bekannt, daß es sehr kompliziert ist und nicht durch die Annahme einer freien Elektronenart allein erklärt werden kann.<sup>1)</sup> Man muß vielmehr im allgemeinen mehrere gebundene Elektronenarten zur Erklärung mit heranziehen, und W. Meyer<sup>2)</sup> hat sich der Mühe unterzogen, Formeln aufzustellen, welche das komplizierte Verhalten der Metalle in befriedigender Weise wiedergeben. Nun hat sich aber bei diesen Berechnungen ein Widerspruch ergeben; Meyer berechnet nämlich aus den empirischen Konstanten seiner Dispersionsformeln auf zwei verschiedenen Wegen die Anzahl  $p_1$  bez.  $p_{11}$  der Leitungselektronen pro Atom, und diese Zahlen  $p_1$  und  $p_{11}$  ergeben sich bei allen Metallen (mit Ausnahme des Quecksilbers) sehr beträchtlich verschieden. Dieser Widerspruch ist nun schwerwiegender, als es auf den ersten Anblick erscheinen möchte; er hat nämlich zur Folge, daß die Meyerschen Formeln für lange Wellen nicht in den richtigen Grenzwert übergehen.

Die von Meyer seiner Rechnung zugrunde gelegten Drudeschen Formeln lauten nämlich in der von Voigt benutzten Schreibweise<sup>3)</sup>:

$$(55) \quad 2 n^2 x = \frac{\varrho_1 \nu_1' / \nu}{\nu^2 + \nu_1'^2} + \sum \frac{\varrho \nu' \nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2 \nu^2},$$

$$(56) \quad n^2 (1 - x^2) = 1 - \frac{\varrho_1}{\nu^2 + \nu_1'^2} + \sum \frac{\varrho (\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2 \nu^2}.$$

Hier beziehen sich die ersten Glieder auf die freien Elektronen und die Summen auf die verschiedenen gebundenen Elektronen; unter  $\nu_0$  sind die Eigenperioden der letzteren zu verstehen und unter  $\nu' = h/m$  die Quotienten aus dämpfender Kraft<sup>4)</sup> und Masse eines Elektrons. Die Konstanten  $\varrho$  haben für jede Elektronenart die Bedeutung

$$(57) \quad \varrho = \frac{4 \pi N s^2}{m}.$$

1) Man vgl. z. B. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. p. 121. B. G. Teubner, Leipzig 1908.

2) W. Meyer Ann. d. Phys. 31. p. 1085. 1910.

3) W. Meyer, l. c. p. 1086, wo sich aber ein Druckfehler befindet, der hier im Text verbessert ist. Man vgl. auch Voigt (Magneto- und Elektrooptik) p. 108, Formel (19).

4) Es ist  $h$  bei Voigt (Magneto- und Elektrooptik) gleichbedeutend mit  $s^2 r$  bei Drude.

Für sehr lange Wellen, d. h. kleine  $\nu$ , können die Summen in (55) und (56) gegen die ersten Glieder vernachlässigt werden (wegen der allein übrigbleibenden Glieder  $\nu_0^4$  bzw.  $\nu_0^2$  in den Nennern) und die Formeln werden dann gleichbedeutend mit den Formeln (51). Läßt man nun in (55) und in der zweiten Gleichung (51)  $\nu$  gegen 0 konvergieren, so zeigt sich, daß  $\varrho_1/\nu_1'$  proportional mit der elektrischen Leitfähigkeit  $N/r$  sein muß. Die beiden Konstanten  $\varrho_1$  und  $\nu_1'$  dürfen also nicht als unabhängig voneinander angesehen werden, wenn die optischen Konstanten für lange Wellen in diejenigen Werte übergehen sollen, die ihnen auf Grund der Leitfähigkeit allein zukommen. Nun hat Meyer bei seinen Berechnungen  $\varrho_1$  und  $\nu_1'$  als unabhängig voneinander angesehen<sup>1)</sup>, die Folge davon ist, daß sich für lange Wellen das Emissionsvermögen  $(1 - R)$  auf Grund der Meyerschen Formeln im Verhältnis  $\sqrt{p_u/p_i}$  zu groß gegen den aus der Leitfähigkeit berechneten Wert ergibt, also nicht im Einklang mit der Erfahrung ist.

Zur Erklärung der Verschiedenheit von  $p_i$  und  $p_u$  äußert Meyer die Vermutung, daß eine Verschiedenheit der Dämpfungskonstanten  $\nu_1'$  bei Leitung und bei Schwingungen eine Rolle spielen könnte. Diese Erklärung ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nicht statthaft.

Will man vielmehr Dispersionsformeln gewinnen, die nicht nur für das von Meyer berücksichtigte Gebiet, sondern auch für lange Wellen zulässig sind, so ist von vornherein an dem von der Theorie geforderten Zusammenhang zwischen  $\varrho_1$  und  $\nu_1'$  festzuhalten. Der Widerspruch, zu denen die Meyerschen Rechnungen führen, wäre dann vermieden; ob es allerdings noch gelingen würde, mit derjenigen Zahl von Konstanten auszukommen, die Meyer benutzt hat, muß vorläufig dahingestellt bleiben; vermutlich werden weitere Eigenschwingungen im Ultraroten zu berücksichtigen sein, und darum scheint es angemessen, den Versuch einer solchen Berechnung zu verschieben, bis der Verlauf der optischen Konstanten  $n$  und  $\chi$  im Ultraroten experimentell festgestellt ist.

1) W. Meyer berechnet allerdings nicht  $\varrho_1$  und  $\nu_1'$ , sondern zwei Konstanten  $C_1 = \varrho_1/4\pi^2 c^2$ ;  $\lambda_1' = 2\pi c/\nu_1'$ ; die sich aus ihnen beim Übergang von den Perioden zu Wellenlängen ergeben; an der obigen Betrachtung ändert das aber nichts.

Wenn also auf Grund der vorgetragenen Theorie keine wesentliche Aufklärung über das optische Verhalten der Metalle für sichtbare und noch kürzere Wellen zu gewinnen, sondern nur eine bisher öfter versuchte Erklärung als unzulässig erwiesen ist, so gelangt man doch auf Grund einer einfachen Annahme zu einem bemerkenswerten Ergebnis über den Verlauf des Reflexionsvermögens. Die in Frage stehende Annahme betrifft den Wert der Dielektrizitätskonstante, und es soll angenommen werden, daß diese im ganzen betrachteten Gebiet klein gegen den Wert von  $n^2 x$  ist.

Wir gehen von den Formeln (55) und (56) der Drudeschen Theorie aus und ersetzen nur die auf die freien Elektronen bezüglichen Glieder durch die Formeln (46) und (47). (Die Betrachtung ließe sich übrigens ganz analog mit den Drudeschen Formeln allein durchführen.) Es ergibt sich so

$$(58) \quad 2 n^2 x = \frac{4 \pi \sigma}{\nu} \Psi^2 + \sum \frac{\varrho \nu' \nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2 \nu^2} = 2 p.$$

$$(59) \quad n^2(1 - x^2) = 1 + \frac{2 \sqrt{\pi^2 \sigma}}{\nu} \Psi_1 + \sum \frac{\varrho (\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2 \nu^2} = q.$$

Nach der Maxwellsschen Theorie muß nun  $q = n^2(1 - x^2)$  gleich dem Produkt aus der Dielektrizitätskonstante in die magnetische Permeabilität sein<sup>1)</sup>; setzt man also letztere gleich 1, so stellt  $q$  die Dielektrizitätskonstante dar. Wie nun in der Maxwellsschen Theorie der Metallreflexion angenommen wird, daß  $q$  klein gegen  $4 \pi \sigma / \nu$  ist, so wollen wir jetzt das Reflexionsvermögen für denjenigen Bereich berechnen, in dem  $q$  als klein gegen  $4 \pi \sigma \Psi_1 / \nu$  angesehen werden darf.

Aus (58) und (59) ergibt sich genau wie in der Maxwellsschen Theorie

$$(60) \quad \begin{aligned} 2 n^2 &= \sqrt{q^2 + 4 p^2} + q, \\ 2 n^2 x^2 &= \sqrt{q^2 + 4 p^2} - q, \end{aligned}$$

oder unter der bereits ausgesprochenen Annahme

$$(61) \quad n = n x = \sqrt{p}.$$

Also wird das Reflexionsvermögen

$$(62) \quad R = \frac{(n-1)^2 + x^2}{(n+1)^2 + x^2} = \frac{2p - 2\sqrt{p} + 1}{2p + 2\sqrt{p} + 1};$$

1) Man vgl. Abraham, Theorie der Elektrizität. 4. Aufl. I. p. 285, wo  $x$  gleichbedeutend mit dem hier benutzten  $n x$  ist.

oder, da naturgemäß auch  $1$  gegen  $2p$  zu vernachlässigen ist,

$$(63) \quad R = 1 - \frac{2}{Vp} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\nu} \Psi_2 + \frac{1}{2} \sum \frac{q\nu' \nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2 \nu^2}}}.$$

Ist nun endlich noch die Summe unter dem Wurzelzeichen klein gegen das erste Glied, oder mit anderen Worten ist die Absorption durch Polarisationselektronen gering gegen die Absorption durch die Leitungselektronen, so erhält man das Ergebnis:

$$(64) \quad \frac{(1-R)}{2} \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\nu}} = \frac{1}{V\Psi_2}.$$

Während also nach der Maxwellischen Theorie der Ausdruck auf der linken Seite für alle Metalle gleich der Einheit sein muß, ergibt er sich hier gleich einer universellen Funktion der Variablen  $z$ . Da  $\Psi_2$  stets kleiner als  $1$  ist, ergibt sich  $(1-R)$  stets größer als es sich auf Grund der Leitfähigkeit allein berechnet.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die der Gleichung (64) zugrunde liegenden Annahmen *nicht* erfüllt sein können, wenn nur eine Art von Leitungselektronen und gar keine quasielastisch gebundenen Ionen vorhanden sind; denn unter dieser Annahme zeigt  $(1-R)$ , wie schon erwähnt wurde, p. 1228), gerade das umgekehrte Verhalten. In der Tat ersieht man aus der Fig. 1, daß dann  $\Psi_1$  negative Werte von der gleichen Größenordnung wie  $\Psi_2$  hat, also die Bedingung  $n^2(1-x^2)$  klein gegen  $n^2x$  nicht zutreffen kann. Es müssen also noch andere Elektronenarten vorhanden sein, die einen positiven Beitrag zu  $n^2(1-x^2)$  liefern, ohne  $n^2x$  merklich zu beeinflussen (also schwach gedämpfte Eigenschwingungen im Gebiete kurzer Wellen?), wenn die Formel (64) Geltung haben soll.

Die Folgerungen, die sich aus den gemachten Annahmen ziehen lassen (vgl. Formel (60)), treffen für die Gebiete, in denen bisher die optischen Konstanten einzeln beobachtet sind, nirgends zu; inwieweit das im Ultraroten anders ist, darüber kann bis jetzt nur der experimentell festgestellte Verlauf (des Reflexionsvermögens für ultrarote Strahlen Aufschluß geben. Es stehen hierfür die Messungen von Hagen und Rubens<sup>1)</sup>

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 11. p. 873. 1903.

zur Verfügung. Führt man in (64) die von den genannten Autoren benutzten Einheiten ein ( $R$  in Prozenten,  $\lambda'$  in  $\mu$ , und den reziproken Widerstand  $\chi_R$  eines Leiters von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt in Ohm), so wird daraus

$$(64') \quad \frac{(100 - R) \sqrt{\chi_R \cdot \lambda'}}{36,5} = \frac{1}{\sqrt{\psi_2}},$$

wobei nun das Argument von  $\psi_2$

$$(65) \quad z = \frac{\sqrt{h} \cdot l \cdot 2\pi c}{\lambda' \cdot 10^{-4}}$$

zu setzen ist.

Für die von Hagen und Rubens untersuchten reinen Metalle (mit Ausnahme des Wismuts) sind die Werte der linken Seite von (64') aus den Beobachtungen entnommen und in den Figg. 2 u. 3 als Funktion von  $\lambda'$  aufgetragen. Da jedoch unbeträchtliche Beobachtungsfehler in  $R$  schon sehr

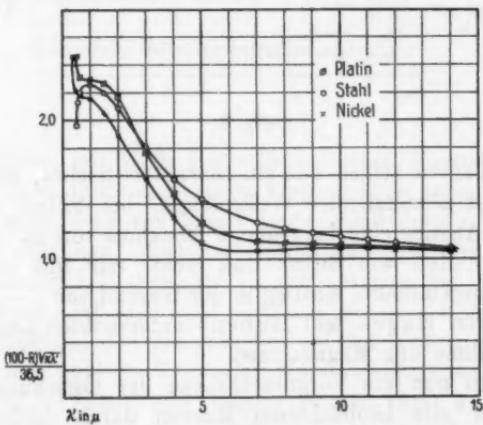


Fig. 2.

große Fehler in  $(1 - R)$  bedingen und so das entstehende Bild verwischen können, wurden die Beobachtungen nicht unmittelbar benutzt, sondern es wurden durch die Mittelwerte<sup>1)</sup> der Beobachtungen aus Tab. 1 bei Hagen und Rubens zunächst

1) Die Ergebnisse der durch Kathodenzerstäubung hergestellten Spiegel sind dabei nach dem eigenen Vorgange der Autoren nicht mit berücksichtigt worden.

glatte Kurven gelegt und aus diesen die in den Figuren eingetragenen Punkte entnommen. Außerdem sind die Kurven noch bis in das Gebiet sichtbaren, bzw. ultravioletten Lichts fortgesetzt; bei Nickel, Stahl und Platin wurden dabei die älteren Messungen von Hagen und Rubens<sup>1)</sup>, bei Silber und Kupfer die Werte von Minor<sup>2)</sup> und bei Gold diejenigen von Meyer<sup>3)</sup> verwendet.

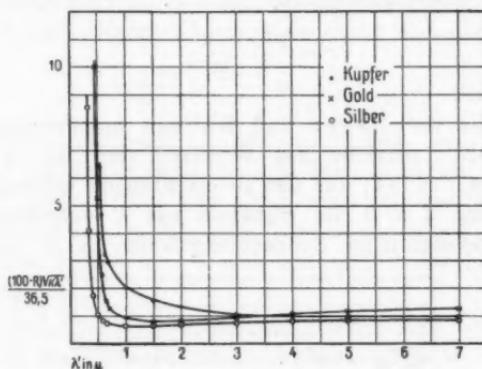


Fig. 3.

Die Kurven zeigen alle ein charakteristisches, starkes Ansteigen mit abnehmender Wellenlänge, bei Silber und Gold geht dem Anstieg eine langsamere Abnahme voraus. (Ein ähnliches Verhalten wie Silber und Gold, nur mit einem viel weniger ausgebildeten Anstieg in der Gegend von  $1-2 \mu$  zeigen auch die von Hagen und Rubens untersuchten Legierungen, mit Ausnahme des Magnesiums).

Treffen nun die Voraussetzungen der Gleichung (64) zu, so müssen alle beobachteten Kurven durch Änderung des Abszissenmaßstabes mit der theoretischen Kurve  $1/\sqrt{\Psi_2}$  zur Deckung gebracht werden können, wenn diese als Funktion von  $1/z$  aufgetragen wird. Wie sich aus Fig. 4 ergibt, in der die theoretische Kurve ausgezogen ist, gelingt das für Platin, Stahl und Nickel in befriedigender Weise; für Kupfer ergeben

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 1. 1902.

2) R. S. Minor, Ann. d. Phys. 10. p. 581. 1903.

3) W. Meyer, l. c.

sich bereits beträchtliche Abweichungen und für Silber und Gold ist eine Übereinstimmung überhaupt nicht mehr zu erzielen. Das liegt an dem Auftreten des bereits erwähnten Minimums, welches die einfache Formel (64) nicht wiedergibt.

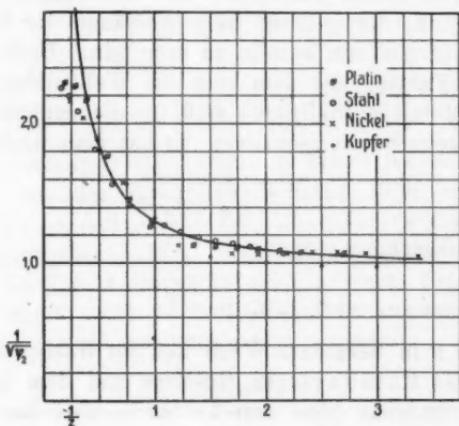


Fig. 4.

Es ist möglich, mit Hilfe der vollständigeren Formel (63) bei Annahme einer einzigen weiteren Elektronenart auch für Silber und Gold einen sehr viel besseren Anschluß an die Beobachtungen zu gewinnen, doch soll davon aus zwei Gründen abgesehen werden. Erstens ist  $(1 - R)$  gerade bei Gold und Silber so klein, daß man wohl nicht aus *Reflexionsbeobachtungen* mit Sicherheit auf den genauen Verlauf der Kurven schließen kann; zweitens sind die Voraussetzungen der Formeln (64) bzw. (63) bei Gold, Silber und Kupfer fraglos nicht erfüllt. Es wurde nämlich vorausgesetzt, daß in dem Gebiet der Anwendbarkeit  $n^2(1 - x^2)$  klein gegen  $n^2x$  sein soll; nun erfolgt der Anstieg der Kurven in Fig. 3 im wesentlichen im Gebiet sichtbaren Lichtes, und da ist die genannte Voraussetzung nach den bei Meyer<sup>1)</sup> mitgeteilten Zahlen durchaus nicht zutreffend. Dagegen ist bei Stahl, Nickel und Platin schon für  $\lambda' = 0,630$  die Forderung näherungsweise erfüllt und dürfte darum im

1) W. Meyer, l. c., p. 1042. 1043. 1045.

Gebiete  $2-5\mu$ , in dem der Hauptanstieg liegt, a fortiori erfüllt sein.<sup>1)</sup> Demgemäß beginnen auch die Abweichungen der empirischen Kurven von der theoretischen bei  $1-2\mu$ .

Infolge der Übereinstimmung der Beobachtungen mit der Formel (64') in einem beträchtlichen Wellenlängenbereich ist es nun möglich, die mittlere freie Weglänge der Elektronen und ihre Zahl pro ccm einzeln zu ermitteln. Bedeutet nämlich  $q'$  den Faktor, mit dem man die Wellenlängen für ein bestimmtes Metall multiplizieren muß, um die empirische Kurve auf die theoretische zu reduzieren, so hat man nach (65)

$$q' \cdot \lambda' = \frac{\lambda' \cdot 10^{-4}}{\sqrt{h \cdot l \cdot 2\pi c}},$$

oder wegen Gleichung (48):

$$(66) \quad l = \frac{10^{-4}}{2\pi c q'} \sqrt{\frac{2}{3}} u.$$

Nun ist  $u$  in bekannter Weise aus der Gaskonstante, der Konstante des Faradayschen Gesetzes und dem Quotienten  $\varepsilon/m$  für Kathodenstrahlen berechenbar<sup>2)</sup>, also kann  $l$  nach (66) ermittelt werden. Setzt man  $T = 291$  und demgemäß  $u = 1,183 \cdot 10^7$ , so ergeben sich die in Tab. I angegebenen Werte für  $l$ . Mit Hilfe von  $l$  läßt sich dann aus der Formel (19) für die Leitfähigkeit die Elektronenzahl  $N$  bestimmen. Es ist nämlich nach (19) und (20)

$$(67) \quad N = \sigma \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \frac{u}{l} \frac{m}{e^2};$$

setzt man hier  $\sigma = 4,67 \cdot 10^{-10}$ ,  $\varepsilon/m = 5,31 \cdot 10^{17}$  und benutzt die von Hagen und Rubens gegebenen Leitfähigkeitswerte  $\kappa_R$ , wobei

$$\sigma = c^2 \cdot 10^{-5} \cdot \kappa_R$$

ist, so findet man

$$(68) \quad N = 4,66 \cdot 10^{14} \cdot \frac{\kappa_R}{l}.$$

Bei der letzten Berechnung ist der absolute Wert der Elementarladung benutzt werden; man kann, ohne von dieser

1) W. Meyer, I. c., p. 1038. 1039. 1044.

2) Man vgl. z. B. K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. p. 7. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1911.

Konstante Gebrauch zu machen, die Anzahl  $p$  der Elektronen pro Atom nach dem Vorgang von Drude bestimmen. Bedeutet nämlich  $A$  das Atomgewicht des Metalles,  $d$  seine Dichte und  $H$  die absolute Masse eines Atoms Wasserstoff, so gilt die Beziehung<sup>1)</sup>

$$(69) \quad N\epsilon = p \cdot \frac{d}{A} \cdot \frac{\epsilon}{H},$$

also aus (67) und (69):

$$(70) \quad p = \sigma \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \frac{u}{l} \frac{m}{s} \frac{A}{d} \frac{H}{s}.$$

Das Verhältnis von Ladung zu Masse für ein Wasserstoffatom ist aus der Elektrolyse bekannt,  $\epsilon/H = 9647 \cdot 3 \cdot 10^{10}$  elst. Einh., so daß  $p$  nach (70) berechnet werden kann. Die in der angegebenen Weise bestimmten Werte von  $N$  und  $p$  sind in die Tab. I eingetragen. Die Werte für Kupfer sind eingeklammert, weil sie aus den oben auseinandergesetzten Gründen nicht als zuverlässig gelten können.

Tabelle I.

	$q'$	$l \cdot 10^8$	$x_R$	$x'$	$N \cdot 10^{-23}$	$p$
Stahl	0,154	3,33	5,02	—	0,70	0,81
Platin	0,193	2,66	9,24	—	1,62	2,37
Nickel	0,241	2,13	8,5	—	1,86	2,00
Kupfer	[0,500]	[1,03]	57,2	—	[25,9]	[29,8]
Aluminium	0,0846	6,06	31,2	—	2,40	3,88
Palladium	0,126	4,08	9,85	—	1,07	1,53
Cadmium	0,108	4,76	13,2	52,8	1,29	2,72
Zink	0,187	2,75	16,4	49,0	2,78	4,11
Wolfram	0,280	1,83	15,9	8,88	4,05	6,66
Molybdän	0,298	1,72	15,9	5,02	4,31	7,60

Das Reflexionsvermögen bis zu Wellenlängen von  $12 \mu$  ist für eine beträchtliche Zahl von Metallen von Coblenz<sup>2)</sup> durch relative Messungen festgestellt worden. Die Werte von  $(1 - R)\sqrt{\lambda}$ , welche sich aus diesen Messungen ergeben, zeigen mit alleiniger Ausnahme des Zinns den charakteristischen Anstieg mit abnehmender Wellenlänge, jedoch konvergieren sie

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 14. p. 937. 1904.

2) W. W. Coblenz, Bulletin of the Bureau of Standards 2. p. 472. 1907 und 7. p. 198. 1911.

für sehr lange Wellen nicht immer gegen den durch die Leitfähigkeit bedingten Wert. Das hat seinen Grund darin, daß einerseits die Absolutwerte des Reflexionsvermögens nach den eigenen Angaben von Coblenz weniger genau bestimmt sind, als bei Hagen und Rubens, und daß andererseits die Leitfähigkeiten für die untersuchten Metallproben nicht genügend zuverlässig bekannt sind. Trotzdem lassen sich auch die

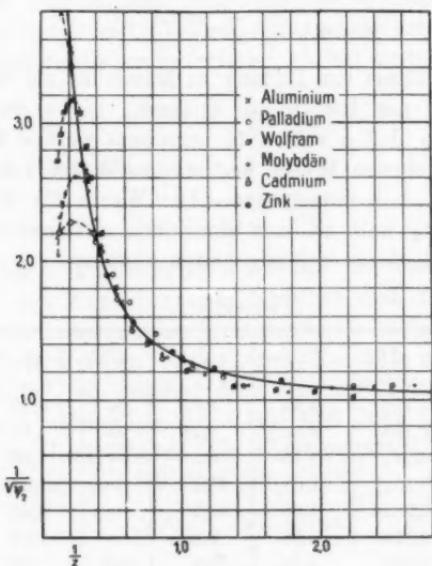


Fig. 5.

Coblenzschen Messungen auf die theoretische Kurve reduzieren, wenn man nicht nur  $l$ , sondern — wo es nötig ist — auch die Leitfähigkeiten aus den Reflexionsversuchen bestimmt. In dieser Weise sind die Versuche an Aluminium, Palladium, Cadmium, Zink, Wolfram und Molybdän verwertet und einzelne Punkte, die sich aus den geglätteten Kurven ergeben, in Fig. 5 eingetragen worden.

Wie man sieht, ist der Anschluß an die theoretische Kurve wiederum sehr befriedigend. Die für die Reduktion benutzten Werte von  $q'$  finden sich in Tab. I, außerdem auch die der Umrechnung zugrunde gelegten Leitfähigkeiten  $\alpha'$ , wo diese

von den anderweitig bestimmten Werten  $\alpha_R$  abweichen. Für Zink und Cadmium ist der Unterschied zwischen den beiden Werten sehr erheblich, es muß aber betont werden, daß schon ein Fehler von wenigen Prozenten im Absolutwert des Reflexionsvermögens diesen Unterschied erklären würde. Die Werte von  $\alpha'$  sind darum auch weniger für die in Betracht kommende Leitfähigkeit, als für den Fehler im Reflexionsvermögen maßgebend. Demgemäß wurde auch für die Berechnung von  $N$  bzw.  $p$  die wahre Leitfähigkeit  $\alpha_R$  zugrunde gelegt. Unter diesen Umständen können bei Zink, Cadmium und wohl auch Wolfram und Molybdän die gefundenen Werte für  $l$  und  $N$  (bzw.  $p$ ) nur der Größenordnung nach als richtig angesehen werden. Immerhin ist es von Wichtigkeit, daß Formel (64) die Änderung des Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge für eine ganze Gruppe von Metallen und einen beträchtlichen Bereich von Wellenlängen richtig wiedergibt.

Von den übrigen Metallen, die Coblenz untersucht hat, zeigen auch Rhodium, Vanadium, Iridium, Magnesium und Chrom die charakteristische Aufbiegung der Kurven, wenn auch weniger ausgeprägt, als die bisher besprochenen Metalle; Kobalt und Tantal schließen sich in ihrem Verhalten mehr der Gruppe Kupfer, Silber, Gold an und nur Zinn macht, wie schon erwähnt, eine Ausnahme (die Größe  $(1 - R)\sqrt{\lambda}$  ergibt sich ziemlich unabhängig von der Wellenlänge), was aber wohl auf mangelhafte Beschaffenheit des Zinnspiegels zurückzuführen ist.

Die Werte, die sich für die mittlere freie Weglänge nach der hier angegebenen Berechnungsart ergeben haben, sind wesentlich kleiner als diejenigen, welche Patterson<sup>1)</sup> aus der Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfelde berechnet hat, doch wird man den aus den Weglängen und Leitfähigkeiten berechneten Werten von  $N$  und  $p$  eine gewisse Wahrscheinlichkeit nicht absprechen können. Dafür spricht schon, daß Meyer in dem einen Fall, in dem seine Rechnungen zu keinem Widerspruch führen, d. h. bei Quecksilber, die analogen Werte  $p_I = 2,13$ , bzw.  $p_{II} = 2,19$  gefunden hat. Es sei noch darauf hingewiesen, daß für diejenigen Metalle, bei denen die

1) J. Patterson, Phil. Mag. (6) 3. p. 655. 1902.

Beziehung (64) zutrifft, die Beobachtung des Reflexionsvermögens als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Temperaturen die Abhängigkeit der Größen  $N$  und  $l$  von der Temperatur liefern würde. Daß für sehr lange Wellen die Temperaturabhängigkeit des Emissionsvermögens durch diejenige des elektrischen Widerstandes allein bestimmt ist, haben ja schon Hagen und Rubens nachgewiesen.

#### B. Nichtleiter.

Auch in der Theorie der Lichtausbreitung in nichtleitenden Substanzen ist die Absorption meistens (so in den Theorien von Helmholtz, Drude und Voigt) auf eine der Geschwindigkeit proportionale Dämpfungskraft zurückgeführt worden. Dieser phänomenologischen Betrachtungsweise stehen die Theorien von Lorentz<sup>1)</sup> und Planck<sup>2)</sup> gegenüber, in denen die Dämpfung eine physikalische Deutung erfährt. In der Planckschen Theorie wird die Dämpfung auf die eigene Ausstrahlung der von der Lichtbewegung ergriffenen Elektronen zurückgeführt; es ist bekannt, daß man auf diesem Wege zu dem Werte der Lichtzerstreuung gelangt, wie sie durch das Rayleighsche Gesetz gegeben ist, daß aber die daraus resultierende Schwächung viel zu gering ist, um die experimentell festgestellten Werte zu erklären. In der Lorentz'schen Theorie handelt es sich dagegen um einen wirklichen Übergang von Strahlungs- in Wärmeenergie. Lorentz nimmt nämlich an, daß die Schwingungen der Elektronen zwar ungedämpft erfolgen, daß aber von Zeit zu Zeit die — aus der Lichtwelle stammende — Schwingungsenergie der Elektronen durch die von der Wärmebewegung herrührenden Stöße vernichtet, d. h. in ungeordnete Wärmebewegung übergeführt wird. Neuerdings hat Voigt<sup>3)</sup> außer der Wirkung der Stöße noch den Einfluß der thermischen Translation auf die Dämpfung berücksichtigt.

Die Lorentzsche Stoßtheorie hat durch neuere Messungen von Füchtbauer und Hofmann<sup>4)</sup> eine kräftige Stütze er-

1) H. A. Lorentz, Amsterd. Proc. p. 506, 555. 1898/99; p. 591. 1906.

2) M. Planck, Berl. Ber. p. 470. 1902; p. 480. 1903; p. 882. 1905.

3) W. Voigt, Münchener Ber. p. 603. 1912.

4) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. 43. p. 96. 1914.

halten. Füchtbauer hatte nämlich aus der Lorentzschen Theorie gefolgert<sup>1)</sup>, daß bei leuchtenden Dämpfen auch durch den Zusatz eines neutralen Gases die Dämpfung zunehmen muß. Es ergab sich nun bei den erwähnten Messungen, daß in guter Annäherung die Breite des Halbwertsintervalls einer Absorptionslinie dem Druck direkt proportional, und die stärkste Absorption dem Druck umgekehrt proportional war, wie die Theorie es verlangt. Allerdings zeigte die Form der Absorptionskurve noch systematische Abweichungen von dem theoretischen Verlauf; auch erwies sich die Zahl der optisch wirksamen Stöße als 20—32 mal größer als die Zahl der aus der Gastheorie berechneten Zusammenstöße, so daß diese beiden Punkte noch der Aufklärung bedürfen.

Wir wollen uns hier ganz auf den Boden der Lorentzschen Auffassung stellen und nur zeigen, daß man durch andere Führung der Rechnung für gewisse Fälle zu einem neuen Ergebnis gelangen kann. Um die Vergleichung der phänomenologischen Dämpfung mit der Wirkung der Stöße durchzuführen, berechnet Lorentz den Mittelwert der Verschiebung  $\xi$ , welche ein quasielastisch gebundenes Elektron unter dem Einfluß einer periodischen elektrischen Kraft annimmt. Bezeichnet man mit

$$(1) \quad -h \frac{d\xi}{dt}, \quad -h \frac{d\eta}{dt}, \quad -h \frac{d\zeta}{dt}$$

die Größe der phänomenologischen Dämpfung, mit  $\tau$  die Zeit, während welcher im Mittel die Schwingungen ungestört verlaufen, so ergibt sich (mit Vernachlässigung eines Gliedes von der Ordnung  $1/\tau^2$ )

$$(2') \quad \frac{h}{m} = \frac{2}{\tau},$$

wo  $m$  wieder die Masse des Elektrons bedeutet.

Hier soll die Vergleichung in der Weise durchgeführt werden, daß die im Mittel während  $\tau$  aufgenommene Energie berechnet wird. Es sei

$$(3') \quad m \frac{d^2\xi}{dt^2} = \varepsilon E \cos(\nu t + \psi) - f\xi$$

die Bewegungsgleichung des Elektrons, wobei  $f$  die quasi-

1) Chr. Füchtbauer, Phys. Zeitschr. 12. p. 722. 1911.

elastische Kraft ist, die mit der Eigenperiode  $\nu_0$  in der Beziehung steht:

$$(4') \quad f = m \cdot \nu_0^2.$$

Wir nehmen an, daß zur Zeit  $t = 0$  sowohl  $\xi$ , wie  $d\xi/dt$  verschwindet; dann lautet das Integral von (3')

$$(5') \quad \xi = \frac{\varepsilon E}{m(\nu_0^2 - \nu^2)} \left\{ \cos(\nu t + \psi) - \cos \psi \cos \nu_0 t + \frac{\nu}{\nu_0} \sin \psi \sin \nu_0 t \right\}.$$

Folglich wird die während der Zeit 0 bis  $\vartheta$  aufgenommene Energie

$$(6') \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \int_0^\vartheta \varepsilon E \cos(\nu t + \psi) \cdot \frac{d\xi}{dt} dt = \frac{\varepsilon^2 E^2}{m(\nu_0^2 - \nu^2)} \left[ \frac{\cos^2(\nu \vartheta + \psi)}{2} \right. \\ \left. - \frac{\cos^2 \psi}{2} + \nu_0 \cos^2 \psi B_1 - \nu \sin^2 \psi B_2 - \nu_0 \cos \psi \sin \psi B_3 \right. \\ \left. + \nu \cos \psi \sin \psi B_4 \right]; \end{array} \right.$$

dabei wurde gesetzt:

$$(7') \quad \left\{ \begin{array}{l} B_1 = \frac{\sin^2 \frac{\nu_0 + \nu}{2} \vartheta}{\nu_0 + \nu} + \frac{\sin^2 \frac{\nu_0 - \nu}{2} \vartheta}{\nu_0 - \nu}, \\ B_2 = \frac{\sin^2 \frac{\nu_0 + \nu}{2} \vartheta}{\nu_0 + \nu} - \frac{\sin^2 \frac{\nu_0 - \nu}{2} \vartheta}{\nu_0 - \nu}, \\ B_3 = \frac{\sin(\nu_0 - \nu) \vartheta}{2(\nu_0 - \nu)} - \frac{\sin(\nu_0 + \nu) \vartheta}{2(\nu_0 + \nu)}, \\ B_4 = \frac{\sin(\nu_0 - \nu) \vartheta}{2(\nu_0 - \nu)} + \frac{\sin(\nu_0 + \nu) \vartheta}{2(\nu_0 + \nu)}. \end{array} \right.$$

Da nun für alle gleich langen Zeiten  $\vartheta$  jeder Wert der Phase  $\psi$  zu Beginn der Zeit  $\vartheta$  gleich wahrscheinlich ist, muß zunächst der Mittelwert von  $A$  über alle Werte von  $\psi$  gebildet werden. Es ergibt sich so:

$$(8') \quad \bar{A} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} A d\psi = \frac{\varepsilon^2 E^2}{m(\nu_0^2 - \nu^2)} \left[ \frac{\nu_0 B_1}{2} - \frac{\nu B_2}{2} \right].$$

Bildet man nun noch den Mittelwert über alle Zeiten  $\vartheta$ , wobei wieder  $\tau$  die mittlere Zeit der ungestörten Energieaufnahme sein soll, so findet man

$$(9') \quad \bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta}{\tau}} \bar{A} d\theta = \frac{\varepsilon^2 E^2}{2m} \left[ \frac{\nu_0^2 + \nu^2 + \frac{1}{\tau^2}}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \frac{2}{\tau^2} (\nu_0^2 + \nu^2) + \frac{1}{\tau^4}} \right].$$

Würde andererseits die Dämpfungskraft (1') wirken, so lautete die Bewegungsgleichung

$$(10) \quad m \frac{d^2 \xi}{dt^2} = \varepsilon E \cos(\nu t + \psi) - f \xi - h \frac{d \xi}{dt},$$

und das Integral für den stationären Zustand wäre:

$$(11') \quad \begin{cases} \xi = \frac{\varepsilon E}{\sqrt{m^2(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 h^2}} \cos(\nu t + \psi - \varphi) \\ \operatorname{tg} \varphi = \frac{\nu h}{m(\nu_0^2 - \nu^2)}. \end{cases}$$

Die während der Zeit 0 bis  $\vartheta$  durch Reibung verlorene Energie wird also dann

$$(12') \quad \begin{cases} E = \int_0^{\vartheta} h \left( \frac{d \xi}{dt} \right)^2 dt = \frac{h \nu^2 \varepsilon^2 E^2}{m^2(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 h^2} \cdot \frac{1}{\nu} \left[ \frac{\nu \vartheta + \psi - \varphi}{2} \right. \\ \left. - \frac{\psi - \varphi}{2} - \frac{1}{4} \sin 2(\nu \vartheta + \psi - \varphi) + \frac{1}{4} \sin 2(\psi - \varphi) \right]. \end{cases}$$

Hier ist nun für  $\psi$ , also auch für  $\psi - \varphi$  jeder Wert gleich wahrscheinlich; bildet man also wie oben den Mittelwert über alle  $(\psi - \varphi)$  und alle  $\vartheta$ , so ergibt sich

$$(13') \quad \bar{E} = \frac{\nu^2 \varepsilon^2 E^2 \cdot h \tau}{2 m^2(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + 2 \nu^2 h^2}.$$

Aus dem Vergleich von (9') mit (13') ergibt sich der Wert der Dämpfungskonstanten  $h$ , welchem die Wirkung der Stöße äquivalent ist. Wir betrachten zwei spezielle Fälle. Es sei erstens  $\nu$  erheblich von  $\nu_0$  verschieden und die Dämpfung so schwach, daß  $(h/m)^2$  bez.  $(1/\tau)^2$  neben  $(\nu_0^2 - \nu^2)$  vernachlässigt werden darf; dann ergibt sich

$$(14') \quad \frac{h}{m} = \frac{1}{\tau} \frac{\nu_0^2 + \nu^2}{\nu^2}.$$

Es werde zweitens nur die unmittelbare Nachbarschaft der Eigenschwingung betrachtet, also

$$\nu = \nu_0 + \mu$$

gesetzt, und es sei wiederum die Dämpfung so schwach, daß die Quotienten  $h/m \cdot \nu_0$ ,  $1/\tau \cdot \nu_0$ ,  $\mu/\nu_0$  neben 1 vernachlässigt werden können. Man findet dann

$$(15') \quad \frac{h}{m} = \frac{2}{\tau}$$

in Übereinstimmung mit (2').

Während also die hier durchgeführte Rechnung für die unmittelbare Umgebung einer schmalen Absorptionslinie das gleiche Resultat liefert, wie es Lorentz abgeleitet hat, trifft das für Gebiete außerhalb einer Absorptionslinie nicht mehr zu. Nun ist es an sich nicht verwunderlich, daß die Mittelwertbildung über den linearen Ausdruck (die Verschiebung  $\xi$ ) einen anderen Wert liefert, als die Mittelwertbildung über den quadratischen Ausdruck (die Energie), aber es ist doch merkwürdig, daß (14') unter Umständen sehr verschieden von (15') sein kann.

Will man zu den Absorptionskoeffizienten übergehen, so braucht man nur die Werte (14') bez. (15') in die bekannten Formeln einzuführen; man kann aber auch direkt von der Formel (9') zu dem Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten gelangen. Bedeutet nämlich  $E$  wie oben die Amplitude der elektrischen Feldstärke in der Lichtwelle, so ist bei schwacher Absorption, die wir voraussetzen wollen,  $nE$  die Amplitude der magnetischen Feldstärke, wenn  $n$  den reellen Brechungsindex darstellt. Ferner kann bei schwacher Absorption die Phasenverschiebung der magnetischen Feldstärke gegen die elektrische vernachlässigt werden, und die Energie, welche im Mittel während der Zeit  $dt$  auf eine zur Strahlungsrichtung  $z$  senkrechte Flächeneinheit fällt, wird nach dem Poyntingschen Satz:

$$(16') \quad J = \frac{c}{4\pi} \frac{nE^2}{2} dt.$$

Während derselben Zeit  $dt$  wird in einer Schicht von der Dicke  $dz$  der Energiebetrag

$$(17') \quad -dJ = \frac{\bar{A} N dx dt}{\tau}$$

absorbiert, wenn  $N$  Elektronen pro Kubikzentimeter vorhanden sind, deren jedes im Mittel in der Zeit  $\tau$  den Energiebetrag  $\bar{A}$

aufnimmt. Aus (16') und (17') ergibt sich unter Berücksichtigung von (9'):

$$(18') \quad \left\{ \begin{array}{l} J = J_0 e^{-\alpha z}, \\ \alpha = \frac{4 \pi \epsilon^2 N}{m} \cdot \frac{1}{c n \tau} \left[ \frac{\nu_0^2 + \nu^2 + \frac{1}{\tau^2}}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \frac{2}{\tau^2} (\nu_0^2 + \nu^2) + \frac{1}{\tau^4}} \right]. \end{array} \right.$$

Aus dieser Ableitungsweise ergibt sich zugleich, daß es gerechtfertigt ist, die im Mittel während der Zeit  $\tau$  aufgenommene Energie der Berechnung der Dämpfungskonstanten zugrunde zu legen.

Betrachten wir nun wieder die beiden oben auf p. 1243, 1244 charakterisierten Spezialfälle und berücksichtigen die dort angegebenen Größenbeziehungen, so ergibt sich bei schwacher Dämpfung außerhalb einer Absorptionsbande

$$(19') \quad \alpha = \frac{4 \pi \epsilon^2 N}{m} \cdot \frac{1}{c n} \frac{\frac{\nu_0 + \nu^2}{\tau}}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2},$$

und für eine schmale Absorptionslinie

$$(20') \quad \alpha = \frac{4 \pi \epsilon^2 N}{m} \cdot \frac{1}{c n} \frac{\frac{2}{\tau}}{4 \mu^2 + \frac{4}{\tau^2}}.$$

In der letzten Formel kann man nun noch, wenn die Änderung des Brechungsindex  $n$  im Gebiet des Absorptionsstreifens als kleine Größe betrachtet wird (was mit der Annahme schwacher Absorption übereinstimmt<sup>1)</sup>),  $n$  durch den konstanten Wert  $n_0$  ersetzen; führt man ferner nach Formel (57) p. 1229 die Größe  $\varrho$  ein und berücksichtigt, daß der Koeffizient  $\alpha$  der Gleichung (18') mit dem von Voigt benutzten  $n \alpha$  in der Beziehung steht

$$n \alpha = \frac{c \alpha}{2 \nu},$$

so ergibt sich aus (20') mit dem angegebenen Genauigkeitsgrade

$$(21') \quad n \alpha = \frac{\varrho \cdot \frac{2}{\tau}}{2 n_0 \nu_0 \left( 4 \mu^2 + \frac{4}{\tau^2} \right)}.$$

1) Man vgl. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, p. 113.

Dieser Ausdruck ist in völliger Übereinstimmung mit demjenigen, der sich unter den gleichen Einschränkungen aus der Voigtschen Theorie ergibt, wenn die Lorentzsche Beziehung (15') statt hat.<sup>1)</sup> Es bleiben also auch alle Folgerungen bestehen, welche insbesondere Füchtbauer und Hoffmann an sie geknüpft haben.

Dagegen stellt (19') eine neue Beziehung dar. Sie ergibt sich natürlich auch, wenn man den Wert (14') für die Dämpfungskonstante in die bekannten Formeln für den Absorptionskoeffizienten einführt.<sup>2)</sup> Die Voraussetzungen, welche zur Ableitung von Formel (19') führten, dürften am ehesten bei Gasen zutreffen. Beschränkt man sich demgemäß auf solche, setzt also  $n = 1$ , und nimmt weiter an, daß nur eine Eigenschwingung vorhanden ist, die so weit im Ultravioletten liegt, daß man  $\nu^2$  neben  $\nu_0^2$  vernachlässigen kann, so ergibt sich

$$(22') \quad \alpha = \frac{\varrho}{c \tau \nu_0^2}.$$

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  der Gleichung (18') wird also unabhängig von der Periode und proportional dem Quadrat des Drucks, da  $\varrho$  der Teilchenzahl  $N$  proportional und  $\tau$  dem Druck umgekehrt proportional ist, wenn  $\tau$  durch die Stöße zwischen den Gasmolekülen bestimmt wird. Direkte Beobachtungen über die Absorption von Gasen im Gebiete normaler Dispersion weit außerhalb von Absorptionsbanden liegen wohl noch nicht vor, doch findet die soeben gefolgerte Unabhängigkeit der Lichtabsorption von der Wellenlänge eine Bestätigung in den Beobachtungen über die Lichtabsorption der Atmosphäre.

Bezeichnet man mit  $J_h$  die Intensität des Sonnenlichtes im Zenit in der Höhe  $h$  über dem Erdboden, also insbesondere mit  $J_\infty$  die Intensität außerhalb der Atmosphäre, so nennt man  $J_h/J_\infty$  den Transmissionskoeffizienten der Atmo-

1) Man vgl. W. Voigt, Magneto- u. Elektrooptik, p. 112, Formel (29).

2) Z. B. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik p. 108, Formel (19), wenn darin wie oben  $(\nu \nu')^2$  neben  $(\nu_0^2 - \nu^2)^2$  vernachlässigt wird.

osphäre für die Höhe  $h$ , und es hat sich ergeben, daß dieser sich in der Form

$$(23') \quad \frac{J_h}{J_\infty} = e^{-c_h}$$

darstellen läßt, wo

$$(24') \quad c_h = \beta_h \cdot \lambda^{-4} + \gamma_h,$$

und  $\beta_h$  und  $\gamma_h$  für jede Höhe konstant sind. Das erste,  $\lambda^{-4}$  proportionale Glied findet seine Deutung in der schon oben erwähnten Rayleighschen Streuung, und zwar erfolgt diese — wie der numerische Betrag von  $\beta$  lehrt — an den Luftmolekülen selbst.<sup>1)</sup> Das zweite Glied  $\gamma_h$  wurde bisher hinzugefügt, um den Ergebnissen der Beobachtung Rechnung zu tragen, und King hat darum in seiner ausgedehnten theoretischen Untersuchung über den Gegenstand angenommen, daß in jedem Volumelement der Atmosphäre ein von der Wellenlänge unabhängiger, dem Druck proportionaler Bruchteil der Strahlungsenergie in Wärmebewegung umgesetzt wird. Durch die hier gegebenen Betrachtungen findet also auch das zweite Glied in (24') seine theoretische Deutung. Es muß hervorgehoben werden, daß eine von der Periode unabhängige Dämpfungs- konstante, wie sie die Lorentzsche Theorie in Formel (2) liefert, zu einem Gesetz von der Form

$$c_h = \beta_h \cdot \lambda^{-4} + \gamma_h \cdot \lambda^{-2}$$

führen würde, und mit dieser Formel lassen sich die Beobachtungen über die atmosphärische Absorption nicht in Einklang bringen.

Die von King aus den Beobachtungen abgeleiteten Werte lassen sich nun auch dazu verwenden, den absoluten Betrag von  $\alpha$  für Luft von Atmosphärendruck und daraus dann mit Hilfe der Dispersionsdaten den in Betracht kommenden Wert von  $\tau$  zu bestimmen. Die Zahlen von King müssen jedoch noch einer Umrechnung unterzogen werden, da King — wie schon erwähnt —  $\alpha$  dem Druck proportional setzt, während es nach (22') dem Quadrat des Druckes proportional zu setzen ist.

1) L. V. King, Philos. Trans. A. 212. p. 375. 1912.

Man hat demnach für die Höhe  $h$  über dem Erdboden

$$(25') \quad \alpha_h = \frac{\varrho_0}{c \tau_0 \nu_0^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{2h}{H}} = \alpha_0 e^{-\frac{2h}{H}},$$

wo sich der Index Null auf die Erdoberfläche bezieht, und  $H = 7,988 \cdot 10^5$  die Höhe der homogenen Atmosphäre bedeutet. Es ist wohl für die vorliegenden Zwecke unbedenklich, das einfache Exponentialgesetz für den Druckgradienten anzunehmen, da ja die Absorption nur in den untersten Schichten merklich in Betracht kommt und für diese das genannte Gesetz genügend genau erfüllt ist.<sup>1)</sup>

Gemäß (25') ist der Energieverlust in einer Schicht von der Höhe  $dh$

$$dJ = \alpha_h J dh = \alpha_0 J e^{-\frac{2h}{H}} dh,$$

oder integriert

$$(26') \quad \frac{J_h}{J_\infty} = e^{-\gamma_h},$$

wo nun

$$(27') \quad \gamma_h = \frac{H}{2} \alpha_0 e^{-\frac{2h}{H}}$$

der Anteil von (24') ist, der auf wahrer Energieabsorption beruht. Da nun

$$p_h = p_0 e^{-\frac{h}{H}}$$

ist, ergibt sich aus (27')

$$(28') \quad \alpha_0 = \frac{2 \gamma_h}{H} \left( \frac{p_0}{p_h} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Die Größe  $\gamma_h$  ist aus den Beobachtungen bekannt, und daraus berechnet sich vermöge (28') der Wert  $\alpha_0$  für Atmosphärendruck. Da King direkte Proportionalität von  $\alpha$  mit dem

---

1) Die Kingschen Entwickelungen sind unabhängig von der speziellen Form des Druckgradientengesetzes, gelten aber nur, wenn die Absorption in jedem Volumenelement der dort herrschenden Dichte proportional ist.

den  
be-  
be-  
druck-  
den  
iese  
von  
tion  
aus  
ren-  
dem  
spe-  
die  
pro-

Druck annimmt, berechnet sich bei ihm  $\alpha_0$  durch die analoge Gleichung<sup>1)</sup>

$$(29) \quad \alpha_0 = \frac{\gamma_h}{H} \frac{p_0}{p_h}.$$

Infolgedessen ist der von King berechnete Wert von  $\alpha_0$  noch mit  $2p_0/p_h$  zu multiplizieren. Nun findet King aus den Abbotschen Beobachtungen für die beiden höchsten Stationen, für welche ein Staubgehalt der Atmosphäre nicht mehr in Betracht kommt, nämlich Mount Wilson ( $h = 1780$  m;  $p = 617$  mm Hg) und Mount Whitney ( $h = 4420$  m;  $p = 446,7$  mm Hg) den übereinstimmenden Wert  $\alpha_0 = 4,0 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>-1</sup>. Folglich lauten die umgerechneten Werte  $\alpha_0 = 9,9 \cdot 10^{-8}$  für Mount Wilson, und  $\alpha_0 = 13,6 \cdot 10^{-8}$  für Mount Whitney. Die Werte stimmen nicht mehr untereinander überein, weil die geraden Linien in den Diagrammen bei King so gelegt sind, daß dem Gesetz  $\alpha_0/\alpha_h = p_0/p_h$  genügt wird; man kann, ohne den Beobachtungen Zwang anzutun, die Geraden auch so legen, daß die Berechnung nach (28') übereinstimmende Werte liefert. Zieht man auch noch die Beobachtungen für Potsdam ( $h = 100$  m) und Washington ( $h = 10$  m) heran, so wird sogar die Übereinstimmung besser als bei King, so daß man dem Staub nur mehr einen geringeren Einfluß einzuräumen braucht.<sup>2)</sup>

1) King schreibt  $\gamma \cdot p_h/p_0$  für das  $\gamma_h$  der Gleichung (24'). (Man vgl. Formel (76)); infolgedessen lautet (29') bei King:  $\gamma = \alpha_0 H$  (cf. p. 394 vor Formel (78)).

2) *Anm. bei der Korrektur.* Die Arbeit von F. E. Fowle (Astrophys. Journ. 38, p. 392. 1913) war dem Verfasser leider entgangen. Nach Fowle ist der Koeffizient  $\gamma_h$  der Gleichung (24') nur auf die Anwesenheit von Wasserdampf zurückzuführen und würde für trockene Luft verschwinden. Es muß wohl vorläufig dahingestellt bleiben, in wieweit diese Auffassung in Strenge zutrifft. E. Kron (Ann. d. Phys. 45, p. 377. 1914) findet zwar in seiner soeben erschienenen Arbeit eine vollständige Übereinstimmung seiner Potsdamer Beobachtungen mit der Fowleschen Auffassung; aber es folgt aus den am Schluß der Kronischen Arbeit mitgeteilten Rechnungen, daß diese Übereinstimmung für die Abbotschen Beobachtungen gerade auf der höchsten Station nicht mehr statt hat. Bei letzterer müßte nämlich ein *negativer* Wasserdampfgehalt der Luft angenommen werden, um Übereinstimmung mit den Fowleschen Zahlen zu erzielen. — Jedenfalls ergibt die im Text mitgeteilte Rechnung eine obere Grenze für die dämpfende Wirkung der Stöße.

Für die vorliegenden Zwecke folgern wir aus den Beobachtungen bei staubfreier Luft:

$$(30') \quad \alpha_0 = 1,18 \cdot 10^{-7} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Um nun von  $\alpha_0$  zu dem Werte von  $\tau$  zu gelangen, benötigen wir nach (22') noch der Kenntnis von  $\varrho_0$  und  $v_0$ . Beide Konstanten gewinnen wir aus den Dispersionsbeobachtungen, da ja die Dispersionsformel in der Voigtschen Schreibweise lautet<sup>1)</sup>

$$n - 1 = \frac{1}{2} \frac{\varrho}{v_0^2 - v^2}.$$

Nun ist nach den Beobachtungen von C. und M. Cuthbertson<sup>2)</sup> für Luft von Atmosphärendruck

$$n - 1 = \frac{4 \pi^2 \cdot 4,6463 \cdot 10^{27}}{4 \pi^2 \cdot 16125 \cdot 10^{27} - v^2},$$

woraus sich ergibt

$$(31') \quad \varrho_0 = 3,66 \cdot 10^{29}; \quad v_0 = 2,52 \cdot 10^{16}.$$

Mit Hilfe dieser Werte und (30') findet man aus (22')

$$(32') \quad \tau = 1,6 \cdot 10^{-7}.$$

Dieser Wert ist sehr viel kleiner, als die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, die für Luft von Atmosphärendruck von der Größenordnung  $10^{-10}$  ist. Es ist auffallend, daß sich nach dem Befund von Füchtbauer die Dämpfung in einer Absorptionslinie *stärker* ergibt, als aus der Zahl der gaskinetischen Stöße folgen würde, während hier gerade das Umgekehrte vorliegt. Jedenfalls ist letzteres einfacher zu erklären, da man nur anzunehmen braucht, daß bei jedem Stoße nur ein kleiner Bruchteil der Schwingungsenergie in Energie der ungeordneten Bewegung umgesetzt wird; es kann auch sehr wohl sein, daß auf Grund einer anderen Annahme über den Verlauf des Druckgradienten die numerischen Verhältnisse sich noch einigermaßen verschieben. Immerhin

1) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, p. 109 Formel (20).

2) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. 83. p. 151. 1909.

erscheint es von Wichtigkeit, daß sich die beobachtete Unabhängigkeit der Lichtabsorption von der Wellenlänge auf Grund der Annahme erklären läßt, daß für jeden Druck die Energie der Strahlung im Mittel während einer ganz bestimmten Zeit  $\tau$  ungestört aufgenommen wird.

#### Zusammenfassung.

##### A. Metalle.

Die Lorentzsche Theorie der metallischen Leitfähigkeit wurde auf den Fall schnell veränderlicher, periodischer Felder ausgedehnt. Aus der erhaltenen Formel für die Leitfähigkeit wurden die optischen Konstanten abgeleitet.

Es ergibt sich, daß zwei Ausdrücke, welche für das optische Verhalten charakteristisch sind (Formel (46) und (47)) universelle Funktionen eines einzigen Arguments sind; dieses Argument ist dem Verhältnis der Zahl der Schwingungen zur Zahl der Stöße pro Sekunde proportional.

Die aufgestellten Formeln zeigen numerisch nur unbedeutliche Abweichungen von denen der Drudeschen Theorie, welche eine konstante, der Geschwindigkeit proportionale Dämpfungskraft annimmt.

Unter der Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante keine erheblichen Werte annimmt, wurde eine Formel für die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Wellenlänge aufgestellt.

Diese Formel ist in quantitativer Übereinstimmung mit den Beobachtungen an der Mehrzahl der untersuchten Metalle. Infolge dieser Übereinstimmung lassen sich die Anzahl und die mittlere freie Weglänge der Elektronen einzeln bestimmen.

##### B. Nichtleiter.

Die Vergleichung der mit der Geschwindigkeit proportionalen „phänomenologischen“ Dämpfung mit der von Lorentz betrachteten dämpfenden Wirkung von Molekularstößen wurde auf eine neue Weise durchgeführt und daraus der Wert des Absorptionskoeffizienten — bei schwacher Absorption — abgeleitet.

Das Ergebnis stimmt nur im Bereich einer schmalen Absorptionslinie mit der Lorentzschen Rechnung überein; für

Gebiete außerhalb der Absorptionslinien ergibt sich die Dämpfung abhängig von der Schwingungszahl.

Für Gase mit nur einer ultravioletten Eigenschwingung ergibt sich daraus der Absorptionskoeffizient (auf die Längeneinheit bezogen) unabhängig von der Schwingungszahl. Diese Folgerung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Beobachtungen über atmosphärische Lichtabsorption.

Leipzig, im September 1914.

(Eingegangen 17. September 1914.)

---

**8. Eine Entgegnung  
auf die Arbeit des Herrn Fehrle:  
„Über unipolare Induktion“;  
von S. J. Barnett.**

---

§ 1. Am Schluße der Arbeit des Hrn. Fehrle (Ann. d. Phys. 42. p. 1109. 1913) werden folgende Sätze aufgestellt:

„1. Wird ein von einer Metallscheibe getragener, axial gerader Zylinder im Innern eines kon axialen, eine stromdurchflossene Spule tragenden Metallzylinders um dessen Achse gedreht, so erhält er, wenn die Innenluft nicht mitrotiert, eine Ladung.

2. Wenn die Innenluft mitrotiert, so erhält er keine Ladung.

3. Die Ladung im Fall 1 ist nicht abhängig von der Inhomogenität des Feldes, sondern lediglich von dem Kraftfluß, welcher den durch die Mitte des Spulenzylinders gelegten Querschnitt durchsetzt.

4. Wird die Spule mit derselben Geschwindigkeit im Gegensinn gedreht, so erhält der innere Zylinder eine Ladung, welche ihrem Vorzeichen nach gleich ist der bei Drehung des inneren Zylinders entwickelten. Ihrem Betrage nach ist sie größer als jene, im vorliegenden Falle das Doppelte. Relativität zwischen den Bewegungen des Zylinders und der Spule ohne Berücksichtigung des Dielektrikums zieht also nicht Gleichheit der Induktionswirkungen nach sich.

5. Eine Ladung des inneren Zylinders durch Drehung der Spule infolge der Induktion im ruhenden System ist unmöglich.

6. Relativität zwischen den Bewegungen unter Einschluß der Dielektrika ergibt Gültigkeit des Relativitätsprinzips.“

§ 2. Was die Sätze 1 und 2 angeht, so zeigt eine einfache Überlegung, daß sich die Innenluft bei beiden Versuchen ziemlich in derselben Weise bewegt haben muß. Der Unterschied zwischen den beiden Ergebnissen läßt sich leicht durch

die Tatsache erklären, daß die Versuchsfehler sehr groß waren. Beispielsweise betrug der mittlere Ausschlag (der der Ladung proportional ist) bei dem Versuche, auf den sich der Satz 1 gründet, 5,8 Skalenteile, während der Bereich der einzelnen Ausschläge 15,2 Skalenteile umfaßt. Hr. Fehrle hat den Umstand übersehen, daß die Luft auch zuweilen außerhalb der Spule und immer zwischen den Zylindern in Bewegung befindlich war, also in den einzigen Gebieten, in denen man sich nach irgendeiner der bisher aufgestellten Theorien einen Einfluß ihrer Bewegung auf die Ladung vorstellen könnte. Tatsächlich ist indessen durch die Versuche von Blondlot<sup>1)</sup> über die in der Luft durch ihre Bewegung in einem Magnetfelde erzeugte elektrische Verschiebung (sowie auch durch die allgemeineren Versuche von H. A. Wilson<sup>2)</sup> und von mir<sup>3)</sup> über die Bewegung verschiedener Isolatoren in Magnetfeldern) bündig erwiesen worden, daß der Einfluß der Luft in allen diesen Fällen gänzlich zu vernachlässigen ist.

§ 3. Was die quantitativen Unstimmigkeiten zwischen klassischen Versuchen und den Sätzen 3 und 4 betrifft, so erklären sich auch diese aus den großen Versuchsfehlern. Beispielsweise betrug in einer Versuchsreihe, für welche die einzelnen Beobachtungen angegeben werden, der mittlere Ausschlag 11,4 Skalenteile, während der Bereich der einzelnen Ausschläge 15,8 Skalenteile umfaßte. Die Fehler in allen übrigen Beobachtungsreihen, für welche die Einzelwerte angegeben werden, waren von ähnlicher Größenordnung.

§ 4. Dieselbe Erklärung ist für das Ergebnis des Hrn. Fehrle zu geben, wonach die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten (von denen der eine geerdet ist) auf einem Leiter, der sich in einem Magnetfelde bewegt, verschieden sein soll, je nachdem welcher Punkt geerdet ist.

§ 5. Was die Sätze 4 und 6 und die Relativitätsfrage anlangt, so muß darauf hingewiesen werden, daß Hr. Fehrle bei keinem seiner Versuche vollkommene Relativität der Bewegung eines der Leiter oder Isolatoren gewährleistet hat, und

1) R. Blondlot, Journ. de Phys., Januar 1902.

2) H. A. Wilson, Trans. Roy. Soc. (A) 204, p. 121. 1905.

3) S. J. Barnett, Phys. Rev. 27, p. 425. 1908.

daß er berechtigterweise keinen Schluß in bezug auf die Relativität aus ihnen ziehen könnte, selbst wenn sie genau wären. Bei diesen Versuchen bildeten die Zimmerwände einen der wesentlichen Leiter und hätten an der Winkelbewegung der Spule in allen Fällen teilnehmen müssen. Wie bereits betont, macht es indessen nichts aus, ob die Luft in einem Falle in Ruhe war oder in Bewegung. Auch der Einfluß der Paraffinisolierung der Spule, der nach Hrn. Fehrles Meinung von Bedeutung ist und einen Teil des Satzes 4 erklärt, würde nach allen bislang aufgestellten Theorien zu vernachlässigen sein.

§ 6. Satz 5 ist richtig, aber seine Richtigkeit ist durch Versuche von mir<sup>1)</sup> festgestellt worden. Bei allen von Hrn. Fehrle beschriebenen Versuchen, in denen sich die Spule in Bewegung befand, erwies sich der Zylinder, wie es eine wohl begründete Theorie verlangt, als geladen.

§ 7. Bei meinen eigenen Versuchen<sup>1)</sup> war ein vollständiger Zylinderkondensator, dessen äußere Belegung mit ihren metallischen Zuleitungen einen feststehenden und praktisch geschlossenen elektrischen Schutz für die innere Belegung mit deren Zuleitungen bildete, axial und zentral im Innern einer elektrischen Spule oder zwischen den Polflächen zweier symmetrischer und konaxialer Elektromagnete angeordnet. Eine Rotation der Spule oder der Elektromagnete bei kurzgeschlossenem Kondensator erzeugte auf der inneren Belegung des Kondensators keine Ladung, deren absoluter Wert im Mittel so groß war wie der Versuchsfehler, d. h. 1,5 v. H. der Ladung, welche dieselbe relative Bewegung erzeugt haben würde, wenn der Kondensator mit seinem Kurzschlußdraht das bewegte System gebildet hätte, während das das Magnetfeld erzeugende Agens in Ruhe geblieben wäre.

Hr. Fehrle sagt, daß in den beiden Fällen — feststehender Kondensator und bewegter Kondensator — die Relativität der Bewegung nicht gewährleistet gewesen sei, weil die Erdung nicht axial war. In Wirklichkeit macht es indessen bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung nichts aus, welcher Punkt des äußeren Leiters geerdet ist, oder ob überhaupt eine Erdung vorhanden ist. Die Ladung auf dem

1) S. J. Barnett, Phys. Rev. 35. p. 323. 1912; (2) 2. p. 323. 1913.

inneren Leiter wird einzig und allein durch den Magnetfluß bestimmt, der den Raum zwischen den beiden Belegungen durchläuft, im Einklang mit den klassischen Versuchen von Faraday, Lorentz und anderen Forschern.

Was die Wirkung der Luft in meinen Versuchen betrifft, und zwar die tatsächliche wie die vermeintliche, so ist durch die im § 2 erwähnten Versuche bündig erwiesen worden, daß er durchaus zu vernachlässigen ist. Die Zweifel, die Hr. Fehrle hinsichtlich der Arbeit von Blondlot äußert, sind unberechtigt. Über die Zuverlässigkeit seiner Versuche und die Empfindlichkeit seiner Methode kann kein Zweifel bestehen; überdies folgt, wie ich bereits betont habe, dasselbe Ergebnis aus den Arbeiten von Wilson und von mir.

Hr. Fehrle erhebt Einwände gegen meine Folgerungen in betreff der Relativbewegung, weil ich den Versuch, bei dem sich der Kondensator bewegt, nicht wirklich ausgeführt habe. Es hatte jedoch keinen Zweck, dies zu tun, weil man die Ladung für diesen Fall *mit Sicherheit* aus den soeben und im § 2 erwähnten Fundamentalversuchen berechnen kann. Was nun die Empfindlichkeit meiner Apparatur betrifft, die Hr. Fehrle in Frage zieht, so wird er reichliche Beweise dafür finden, daß sie durchaus hinreichend war, wenn er die ausführliche Beschreibung in Phys. Rev. 35. p. 323. 1912 lesen wird. Die von ihm angezogene Arbeit in der Physikalischen Zeitschrift war nur ein kurzer vorläufiger Bericht.

The Ohio State University, im Juli 1914.

(Eingegangen 7. September 1914.)

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé)

9. *Seriengesetze  
der Verbreiterung von Spektrallinien;*  
von G. Wendt.

(Hierzu Tafel V.)

**§ 1. Problem.** Nach der Auffindung des Effektes des elektrischen Feldes auf Spektrallinien<sup>1)</sup> haben J. Stark und H. Kirschbaum<sup>2)</sup> wahrscheinlich gemacht, daß Serienlinien durch die Wirkung elementarer elektrischer Felder von seiten der Gasmoleküle auf die emittierenden oder absorbierenden Serienelektronen benachbarter Gasmoleküle beträchtlich verbreitert werden können. Es ist von ihnen gezeigt worden, wie durch die Vergrößerung der Ionendichte in einem leuchtenden Gas die Zahl und Stärke der an den Linienträgern vorkommenden zwischenmolekularen elektrischen Felder zunehmen muß und eine Verbreiterung der betreffenden Linien entstehen kann; es ist ferner an einer Reihe von Serienlinien des Wasserstoffes, Lithiums und Heliums der Zusammenhang zwischen Verbreiterung und elektrischem Effekt experimentell nachgewiesen worden. Zweck der folgenden Abhandlung ist es nun, an einigen charakteristischen Spektren, nämlich des Quecksilbers, Strontiums und Natriums zu prüfen, ob die Verbreiterung der Serienlinien den bisher gewonnenen Erfahrungen über den elektrischen Effekt bei den verschiedenen Serien und Gliedern entspricht.

Ein kurzer Bericht über die Resultate der vorliegenden Untersuchung befindet sich bereits in dem Buche von J. Stark, *Die elektrische Spektralanalyse chemischer Atome* (S. Hirzel, Leipzig 1914) p. 83.

**§ 2. Methoden.** Um die Verbreiterung der Serienlinien systematisch zu verfolgen, wurden diese mit einem Rowland-

1) J. Stark, *Ber. d. Berl. Akad.* 47. p. 932. 1913; *Ann. d. Phys.* 43. p. 965. 1914.

2) J. Stark u. H. Kirschbaum, *Ann. d. Phys.* 43. p. 1040. 1914.

gitter von 1,5 m Radius in erster Ordnung photographiert, die Dispersion betrug  $8,9 \text{ \AA/mm}$ . Das Gitter und die Aufstellung ist an anderer Stelle<sup>1)</sup> beschrieben.

Die Verbreiterung der Linien wurde im kondensierten Funken erzielt; bei Quecksilber in einer Entladungsröhre aus Quarzglas von nebenstehender Form (Fig. 1). Die Oberflächen der Quecksilberelektroden wurden stark geheizt, außerdem ein fremdes Gas, Wasserstoff, von 1—6 cm Partialdruck beigemischt. Natürlich wurde auf diese Weise die Intensität stark zugunsten der Doubletlinien verschoben, aber die Intensität der Triplets war noch ausreichend und die Linien stark verbreitert. Betrieben wurde die Röhre mit einer Influenzmaschine

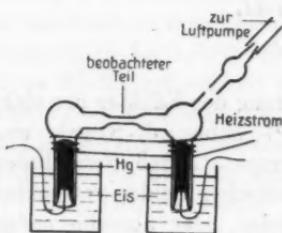


Fig. 1.

mit 20 Platten; parallel geschaltet war eine Kapazität von ca. 12000 cm und im Stromkreis eine Luftfunkenstrecke. Über die verbreiterten Linien wurde ein Vergleichsspektrum mit scharfen Linien mit einer Hg-Quarzlampe photographiert; der Astigmatismus war bei dem verwendeten Gitter in erster Ordnung noch nicht störend, so daß das Abblenden auf dem Spalt vorgenommen werden konnte.

Die Stromdichte genügend zu steigern, so daß die gewünschte Verbreiterung der Linien erreicht wurde, war schwieriger bei Strontium. Es wurden Kohleelektroden mit Strontiumchlorid imprägniert, zwischen ihnen schlug ein Funke in Luft (große Kapazität parallel) und, um bei kurzem Funken möglichst große Belastung zu haben, war eine Luftfunkenstrecke vorgeschaltet. Hierdurch wurden, wie vorauszusehen war, die Doublets und  $\lambda 4607$  außerordentlich intensiv, die Triplets kamen dagegen noch nicht heraus, wenn bei etwas längerer Belichtung das Spektrum schon durch die stark überfüllten Doubletlinien und das kontinuierliche Spektrum bedeckt war. Um Triplets zu erhalten, mußte Zahl und Heftigkeit der molekularen Zusammenstöße vergrößert werden, d. h.

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 43, p. 1023, 1914.

möglichst viel Strontiumdampf an die Stelle der Erregung gebracht werden; dies wurde dadurch erreicht, daß die imprägnierten Elektroden während des Überschlagens des Funkens glühten. Sie wurden nämlich glühend gemacht, indem sie kurze Zeit als Pole eines Lichtbogens benutzt wurden; dann wurde mit einem Kommutator rasch der Lichtbogen aus- und der Funken eingeschaltet. Das Glühen der Elektroden hielt ungefähr  $\frac{1}{4}$  Minute in genügender Stärke an, bei längeren Belichtungen wurde obiger Vorgang periodisch wiederholt und während des Leuchtens des Lichtbogens der Spalt abgedeckt. So wurde erreicht, daß alle Linien in genügender Intensität und stark verbreitert photographiert werden konnten; als Vergleichsspektrum diente ein Sr-Lichtbogen in Luft, der möglichst lang gemacht wurde und in der Mitte alle Linien scharf ergab.

Bei Natrium genügte ein Lichtbogen in Luft mit einer mit NaCl gefüllten positiven Kohle, in welchem die Linien genügend verbreitert erschienen.

Die Lichtquelle stand bei den Aufnahmen von Quecksilber und Natrium direkt vor dem Spalt des Spektrographen; bei den Strontiumaufnahmen mußte jedoch, um den richtigen Teil der Lichtquelle auf den Spalt zu bekommen, diese mit einer Quarzlinse auf den Spalt abgebildet werden. Die Belichtungsdauer betrug in allen drei Fällen  $\frac{1}{4}$ —20 Minuten.

Der Vergleich der verbreiterten Linien hat natürlich nur einen Sinn, wenn dafür Sorge getragen ist, daß die verglichenen Linien am Orte der unverbreiterten Linie gleiche Intensitäten besitzen; zu diesem Zweck wurden die zu vergleichenden Linien unter genau denselben Bedingungen mit veränderter Belichtungsdauer photographiert und zum Vergleich die Photogramme ausgewählt, auf denen die Schwärzungen in den betreffenden Linien nahezu dieselben waren.

Verglichen wurden nun in bezug auf ihre Verbreiterung die Linien derselben Serie, aber verschiedener Gliednummer, ferner die Linienkomponenten desselben Gliedes — Doublets, Triplets — und endlich die Linien verschiedener Serien, aber nur bei ein und demselben Element. Zum Vergleich der Linien verschiedener Serien sind nur Linien mit derselben Gliednummer verwendet worden, da, wie in folgendem ausgeführt ist, die Verbreiterung ebenso wie der elektrische Effekt

einer Linie eine Funktion der Gliednummer ist. Es sind nur Linien ausgewählt, deren Stellung im Serienschema sicher ist.

§ 3. *Verbreiterung von Serienlinien des Quecksilbers.* Das Spektrum des Quecksilbers ist eines der interessantesten und am meisten untersuchten, da in ihm eine große Anzahl Beispiele für verschiedene Gesetzmäßigkeiten enthalten ist. Für den Vergleich der Verbreiterungen kommen indes nur die Triplets in Betracht. Die Linie  $\lambda 2536$  war bei allen Aufnahmen viel zu stark mit Licht gefüllt<sup>1)</sup>, ja schon umgekehrt und scheidet natürlich aus diesem Grunde aus.

Wie von Stark und Kirschbaum<sup>2)</sup> bei H, He und Li gezeigt wurde, werden die Linien der ersten (diffusen) Nebenserie durch den Effekt des elektrischen Feldes mehr beeinflußt als die der zweiten, und durch Steigerung der Stromdichte mehr verbreitert, ferner nimmt der Effekt des elektrischen Feldes und die Verbreiterung bei den Linien derselben Serie mit wachsender Gliednummer zu. Dasselbe habe ich bei den Tripletlinien des Quecksilbers beobachtet, und zwar durch Vergleich der Linien der ersten Nebenserie  $\lambda 36..$ ,  $31..$ ,  $2987$  ( $m = 2$ ),  $\lambda 302..$ ,  $265..$  ( $m = 3$ ), mit den homologen Linien der zweiten Nebenserie  $\lambda 5461$ ,  $4358$ ,  $4047$  ( $m = 2$ ),  $\lambda 3341$ ,  $2894$  ( $m = 3$ ); die Linien bei  $\lambda 36..$  verbreitern sich unter gleichen Bedingungen bedeutend mehr als  $\lambda 5461$ , die Linien bei  $\lambda 31..$  mehr als  $\lambda 4358$  und so weiter. Daß die Verbreiterung der Linien derselben Serie mit wachsender Gliednummer zunimmt, habe ich sowohl an den Linien der ersten wie der zweiten Nebenserie beobachtet, und zwar durch Vergleich von  $\lambda 36..$ ,  $31..$  ( $m = 2$ ) mit  $\lambda 302..$ ,  $265..$  ( $m = 3$ ) und von  $\lambda 5461$ ,  $4358$ ,  $4047$  ( $m = 2$ ) mit  $\lambda 3341$ ,  $2894$ ,  $2752$  ( $m = 3$ ). Von dem Glied  $m = 4$  ( $\lambda 2803$ ) ab sind die Linien der ersten Nebenserie schon so stark verbreitert, daß ihre Verbreiterung bereits im Gleichstromlichtbogen in einer Quarzglaslampe wahrgenommen und die Zunahme der Verbreiterung für die folgenden Glieder leicht beobachtet werden kann.

1) Vgl. J. Stark, Die elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, p. 88.

2) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 43. p. 1040. Taf. IX. 1914.

Für die Linien desselben Gliedes — Triplets — gilt der Satz, daß sich die erste Komponente mehr verbreitert als die zweite, diese wieder mehr als die dritte. Beobachtet habe ich dies an den Triplets der ersten Nebenserie ( $\lambda 36..$ ,  $31..$ ,  $2967$  und  $\lambda 302..$ ,  $265..$ ) und an denen der zweiten Nebenserie  $\lambda 5461$ ,  $4358$ ,  $4047$  und  $\lambda 3341$ ,  $2894$ ,  $2752$ ). Die Linien bei  $\lambda 36..$  verbreitern sich unter denselben Bedingungen mehr als die bei  $\lambda 31..$ , diese wieder mehr als  $\lambda 2967$  und ebenso bei den übrigen Triplets.

Als Beispiele zur Veranschaulichung der vorstehenden Sätze sind auf der Taf. V mehrere Reproduktionen meiner Spektrogramme zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die beiden Triplets  $m = 2$  und  $m = 3$  der zweiten Nebenserie bei einem Partialdruck des zum Hg-Dampf gesetzten Wasserstoffes von ca. 1 cm. Die Linien von  $m = 3$  sind durchweg mehr verbreitert als die von  $m = 2$ , in beiden Reihen ist die dritte Komponente weniger verbreitert als die zweite und diese wieder weniger als die erste. In Fig. 2 ist ein Triplet der zweiten Nebenserie ( $m = 2$ ) mit den homologen Linien der ersten Nebenserie zusammengestellt, die letzteren sind durchweg stärker verbreitert, angefügt sind noch zwei Glieder der ersten Nebenserie  $m = 3$ , die stärker verbreitert sind als die entsprechenden Linien bei  $m = 2$  wie in Fig. 1 bei der zweiten Nebenserie; in allen drei Vertikalreihen ist wie bei Fig. 1 das „Gliedgesetz“ veranschaulicht. Die Aufnahmen in dieser Figur sind mit höherem Partialdruck des Wasserstoffes (ca. 6 cm) gemacht worden, die Verbreiterung ist daher größer als bei den Linien in Fig. 1, wie ein Vergleich der Linien  $\lambda 5461$ ,  $4358$ ,  $4047$  in beiden Figuren zeigt.

§ 4. *Verbreiterung von Serienlinien des Strontiums und des Natriums.* Als weiteres Beispiel für die Aufsuchung der Gesetze der Verbreiterung wurde das Strontiumspektrum gewählt. Zum Vergleich standen hier die Triplets der ersten Nebenserie,  $m = 4$ ,  $\lambda 4972$ ,  $4968$ ,  $4962$  (I),  $\lambda 4876$ ,  $4872$  (II),  $\lambda 4832$  (III);  $m = 5$ ,  $\lambda 408..$ ,  $397..$ ,  $3941$ ;  $m = 6$ ,  $\lambda 3705$ ,  $3654$ ,  $3629$  und die Triplets der zweiten Nebenserie  $m = 4$ ,  $\lambda 4438$ ,  $4362$ ,  $4326$ ;  $m = 5$ ,  $\lambda 3866$ ,  $3808$ ,  $3781$ . Die Beobachtungen an dem hier etwas vollständigerem Material ergaben genau dieselben Resultate wie bei Quecksilber. Außerdem wurde an den Dublets des Strontiums beobachtet, daß auch für die Dublets

der Satz gilt, daß sich die homologen Linien der ersten Nebenserien leichter verbreitern lassen wie die der zweiten, und zwar durch Vergleich von  $\lambda 3475$ ,  $3381$  (I. N.-S.) und  $\lambda 4305$ ,  $4162$  (II. N.-S.) und weiter durch Vergleich der Komponenten desselben Dublets, daß sich die erste Komponente mehr verbreitert als die zweite; die Zunahme der Verbreiterung mit wachsender Gliednummer konnte nicht beobachtet werden, da hierfür zu wenig Linien vorhanden sind. Überhaupt sind die Resultate bei Strontium in Beziehung auf die Dublets nicht so sicher, auch scheint mir hier die Einordnung der Linien in das Serienschema nicht sicher zu sein; es wurde deshalb, um die Sätze für die Verbreiterung auch für die Dublets sicher zu stellen, noch das Spektrum des Natriums herangezogen. Die Doubletlinien der Hauptserie des Strontiums waren bei allen angewendeten Strombedingungen viel zu stark mit Licht gefüllt, sogar schon umgekehrt, ebenso die einfache Linie  $\lambda 4607$  und scheiden deshalb beim Vergleich aus. Ferner enthält das Strontium eine Serie von Paaren mit einer Schwingungsdifferenz, die auch bei den Triplets vorkommt, über diese Linien möchte ich nur aussagen, daß sie sich wenig verbreitern, das Gliedgesetz scheint zu gelten. Jedoch können diese und die folgenden Beobachtungen nicht obige Sätze stützen, da das Serienschema lückenhaft ist. Ein alleinstehendes Triplet  $\lambda 3366$ ,  $3322$ ,  $3302$  kommt vor, das sich wenig verbreitert, für das aber das Gliedgesetz gilt, ferner engere Triplets, die sich leichter wie die Triplets der zweiten Nebenserien verbreitern lassen, aber nicht ganz so wie die der ersten; eine Anzahl sogenannter einfacher Linien ist noch vorhanden, die stark beeinflußt werden durch Vergrößerung der Stromdichte, was aber wohl dahert kommt, daß die Linien wahrscheinlich Glieder hoher Nummern darstellen.

Ein besonders günstiges Beispiel für die Verbreiterungsgesetze bei den Dublets liefert das Spektrum des Natriums. Beobachtet wurden die Doublets der Hauptserie  $\lambda 330..$  ( $m = 2$ ),  $2852$  ( $3$ ),  $2680$  ( $4$ ),  $2594$  ( $5$ ),  $2544$  ( $6$ ), der ersten Nebenserie bei  $\lambda 568..$  ( $m = 3$ ),  $498..$  ( $4$ ),  $466..$  ( $5$ ),  $449..$  ( $6$ ),  $439..$  ( $7$ ), und der zweiten bei  $\lambda 515..$  ( $m = 4$ ),  $475..$  ( $5$ ),  $454..$  ( $6$ ),  $442..$  ( $7$ ). Der Vergleich der homologen Linien zeigt, daß die erste Nebenserie sich leichter verbreitern läßt wie die zweite, diese wieder

mehr als die Hauptserie. Das erste Glied der letzteren ( $D_1$  und  $D_2$ ) scheidet aus, weil es zu stark gefüllt ist. Innerhalb einer jeden der drei Serien nimmt die Verbreiterung mit wachsender Gliednummer zu und bei jedem einzelnen Glied wird die erste Linie leichter verbreitert als die zweite. Auf Taf. V, Fig. 3 (obere Reihe) sind die drei Doublets  $m = 4$  der Hauptserie, zweiten und ersten Nebenserie zusammengestellt und darunter die fünf Doublets  $m = 3, 4, 5, 6$  und  $7$  der ersten Nebenserie; in beiden Fällen nimmt die Verbreiterung in der angegebenen Reihenfolge zu.

#### § 5. Verbreiterung und elektrischer Effekt der Hg-Linien.

J. Stark hat die Ursache der Verbreiterung der Spektrallinien durch Strom- oder Dampfdichte in der Wirkung der zwischenmolekularen elektrischen Felder vermutet. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht konnte er darin erblicken, daß die beiden Erscheinungen, elektrischer Effekt und Verbreiterung, denselben Seriengesetzen folgen; daß dies der Fall ist, hat er zusammen mit H. Kirschbaum an den Serien des Wasserstoffes, Heliums und Lithiums gezeigt. Nachdem in der vorliegenden Untersuchung die Verbreiterung der Hg-Linien eingehend verfolgt war, erhob sich von selbst die Frage, ob die elektrischen Effekte der Hg-Linien das gleiche Verhältnis wie ihre Verbreiterungen zeigen. Ist dies in allen Einzelheiten der Fall, so kann wohl kaum mehr ein Zweifel an der Richtigkeit jener Ansicht über die Ursache der betrachteten Linienverbreiterung übrig bleiben.

Zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage habe ich gemeinsam mit R. Wetzel (New-York) den Effekt des elektrischen Feldes auf die ultravioletten Hg-Linien untersucht. An anderer Stelle soll über diese Untersuchung ausführlich berichtet werden. Hier seien nur die im Hinblick auf die Verbreiterung wichtigen Resultate kurz angegeben.

Analog der Verbreiterung ist der elektrische Effekt einer Linie der ersten (diffusen) Triplet-Nebenserie beträchtlich größer als der Effekt der Linie gleicher Nummer in der zweiten (scharfen) Triplet-Nebenserie.

Analog der Verbreiterung nimmt der elektrische Effekt in der diffusen Triplet-Nebenserie mit wachsender Gliednummer rasch zu.

Diese beiden Analogien sind bereits von J. Stark und H. Kirschbaum im Falle der H-, He- und Li-Serien festgestellt worden. Neu indes ist folgende Analogie im Gliedgesetz: analog der Verbreiterung ist innerhalb eines Triplets der elektrische Effekt für die zweite Komponente größer als für die dritte, für die erste Komponente größer als für die zweite.

§ 6. *Resultate.* Es wurde die Verbreiterung bzw. die Beeinflussung durch den elektrischen Effekt an den Serienlinien der charakteristischen Spektren des Quecksilbers, Strontiums und Natriums beobachtet.

1. Die Linien der ersten Nebenserie werden durch Erhöhung der Strom- oder Dampfdichte mehr verbreitert als die der zweiten, letztere wiederum mehr als die der Hauptserie (vergleichen wurden Glieder derselben Nummer).

2. Innerhalb derselben Serie nimmt die Verbreiterung mit wachsender Gliednummer zu.

3. Innerhalb desselben Gliedes — Doublets, Triplets — einer Serie nimmt die Verbreiterung mit wachsender Nummer der Komponente ab.

4. Die Verbreiterungen der untersuchten Hg-Linien stehen in demselben Verhältnis wie ihre elektrischen Effekte.

Aachen, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule,  
22. Juni 1914.

(Eingegangen 26. September 1914.)

## Namenregister zum Jahrgang 1914.

### A.

Abraham, M., Zur Frage der Symmetrie des elektromagnetischen Spannungstensors **44**, 537.

Aganin, M., Über die Elektrizitätsentwicklung bei abreißenden Wassertropfen **45**, 1003. — Über Wasserfallelektrizität bei feinen Strahlen **45**, 1013.

Arkadiew, W., Über die Reflexion elektromagnetischer Wellen an Drähten **45**, 133.

### B.

Baedeker, K. u. W. Vehrigs, Die durch Deformation hervorgerufenen Thermokräfte und ihre Benutzung zur Messung der elastischen Hysteresis **44**, 783.

Barnett, S. J., Eine Entgegnung auf die Arbeit des Herrn Fehrlé: „Über unipolare Induktion“ **45**, 1253.

Baule, B., Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnnten Gasen **44**, 145.

Bender, H., Untersuchungen am Lummer-Pringsheimischen Spektralflickerphotometer **45**, 105

Berggren, B., Über eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung amorpher Körper **44**, 61.

Bergholm, C., Über Doppelbrechung in kathodenzersetzbaren

Metallschichten **43**, 1. — Über die Halbschattenmethode Braces um Phasendifferenzen zu messen **44**, 1053.

Boguslawski, S., Über optische Eigenschaften von Yttriumplatincyanür **44**, 1077.

Bois, H. du u. G. J. Elias, Zeeman-Effekte benachbarter Spektrallinien **45**, 1160.

Borelius, G., Die Oberflächenpotentiale von Lösungen in Kontakt mit Isolatoren **45**, 929.

Born, M., Zur Raumgittertheorie des Diamanten **44**, 605.

Brillouin, L., Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien **44**, 203.

Brodsky, J. u. A. Goldmann, Zur Theorie des Bequereffektes. I. Lichtelektrische Untersuchungen an oxydierten Kupferelektroden **44**, 849. — II. Grundzüge einer lichtelektrischen Theorie des Bequereffektes **44**, 901.

Bródy, L., Das thermodynamische Gleichgewicht und dessen Verschiebung unter allgemeinen äußeren Bedingungen **44**, 585.

### C.

Cermak, P., Über Gestalt und Bildung von Wasserstrahlen, auf welche Töne einwirken **45**, 75.

Clausen, H., Temperatureinfluß auf Dichte und elektrische Leitfähigkeit wässriger Salzlösungen. 2. Mitteilung **44**, 1067.

Coehn, A. u. H. Mozer, Über die Berührungslektrizität von Gasen gegen leitende und nicht leitende Flüssigkeiten **48**, 1048.

Colley, A. R., Zur Abhandlung des Hrn. Rukop: „Messungen im elektromagnetischen Spektrum des Wassers mit wenig gedämpften, durch Stoßregung hervorgebrachten Schwingungen von 65 bis 20 cm Wellenlänge“ **48**, 309.

Cranz, C. u. Br. Glatzel, Die Ausströmung von Gasen bei hohen Anfangsdrucken. I. Teil **48**, 1186.

**D.**

Debye, P., Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung **48**, 49.

Devik, O., Die Fortpflanzung elektrischer Schwingungen durch Gasmassen als störender Faktor bei Versuchen an Kathodenstrahlen **45**, 941.

**E.**

Eggert, A., Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme des Heliums für gewöhnliche und höhere Temperatur **44**, 643.

Ehrenhaft, F., Die Quanten der Elektrizität. Der Nachweis von Elektrizitätsmengen, welche das Elektron unterschreiten, sowie ein Beitrag zur Brownschen Bewegung in Gasen **44**, 657.

Einstein, A. u. A. D. Fokker, Die Nordström'sche Gravitationstheorie vom Standpunkt des absoluten Differentialkalküls **44**, 321.

Elias, G. J. u. H. du Bois, Zeeman-Effekte benachbarter Spektrallinien **45**, 1160.

Epstein, P. S., Die ponderomotorischen Drehwirkungen einer Lichtwelle und die Impulssätze der Elektronentheorie **44**, 593.

Eversheim, P., Wellenlängennormale II. Ordnung im roten Teil des Eisenspektrums **45**, 454.

Ewald, J. R., Über den Einfluß der Länge des Windrohrs auf die Tonstärke und Tonhöhe einer Zungenpfeife **45**, 1209.

Ewald, P. P., Die Intensität der Interferenzflecke bei Zinkblende und das Gitter der Zinkblende **44**, 257.

Ewald, P. P. u. W. Friedrich, Röntgenaufnahmen von kubischen Kristallen, insbesondere Pyrit **44**, 1183.

Ewald, R., Messung spezifischer Wärmehäufigkeiten und Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung **44**, 1213.

**F.**

Foersterling, K. u. V. Fréedericksz, Dispersion und Absorption von amorphen und metallischen Selen **48**, 1227.

Fokker, A. D., Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld **48**, 810.

Fokker, A. D. u. A. Einstein, Die Nordström'sche Gravitationstheorie vom Standpunkt des absoluten Differentialkalküls **44**, 321.

Friedrich, W., Über den Einfluß der Härte der Röntgenröhre auf die Interferenzerscheinungen an Kristallen **44**, 1189.

Friedrich, W. u. P. P. Ewald, Röntgenaufnahmen von kubischen Kristallen, insbesondere Pyrit **44**, 1183.

Fréedericksz, V. u. K. Foersterling, Dispersion und Absorption von amorphen und metallischen Selen **48**, 1227.

Friedrich, W. u. P. P. Koch, Über Methoden zur photographischen Spektralphotometrie der Röntgenstrahlen **45**, 399.

Füchtbauer, Chr. u. W. Hofmann, Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Serienlinien in Absorption **43**, 96.

### G.

Geiger, H., Stoßweise Spitzenentladungen und die elektrische Methode der Zählung der  $\alpha$ -Teilchen. Erwiderung auf die gleichlantende Arbeit der Herren L. Myssowsky u. K. Nesturch **44**, 813.

Gerlach, W. u. E. Meyer, Über den photoelektrischen Effekt an ultramikroskopischen Metallteilen **45**, 177.

Glatzel, Br. u. C. Cranz, Die Ausströmung von Gasen bei hohen Anfangsdrucken. I. Teil **43**, 1186.

Goldmann, A. u. J. Brodsky, Zur Theorie des Becquerelleffektes. I. Lichtelektrische Untersuchungen an oxydierten Kupferelektroden **44**, 849. — II. Grundzüge einer lichtelektrischen Theorie des Becquerelleffektes **44**, 901.

Gottstein, G., Über die Gültigkeit der thermodynamischen Beziehungen für Peltierwärme und Thomsonwärme und über die galvano- und thermomagnetischen Effekte bei variablen Leitern **43**, 1079.

Guy, J. S. u. H. C. Jones, Eine quantitative Untersuchung der Absorptionspektren von Lösungen mittels des Radiomikrometers **43**, 555.

### H.

Hammer, W., Über eine direkte Messung der Geschwindigkeit von Wasserstoffkanalstrahlen und über die Verwendung derselben zur

Bestimmung ihrer spezifischen Ladung **43**, 653.

Hansen, H. M., Über die Begleiterscheinungen des inversen Zeeman-Effektes (die longitudinale zirkulare und transversale lineare Doppelbrechung) zwischen den Komponenten einer zerlegten Absorptionslinie **43**, 169.

Harnack, A., Zur Theorie des bewegten Spiegels. II. **43**, 295.

Hayashi, F., Zur Kenntnis des Funkenpotentials in Gasen bei höherem Druck **45**, 431.

Heindlhofer, K., Eine absolute Messung der Schallintensität und die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Gase **45**, 259.

Henning, F., Die Fixierung der Temperaturskala zwischen 0 und  $-139^{\circ}$  **43**, 282.

Hofmann, W. u. Chr. Füchtbauer, Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Serienlinien in Absorption **43**, 96.

Holm, E., Zur statistischen Elektronentheorie des Magnetismus **44**, 241.

Holm, R., Über die Bewegung eines Gases in Kapillaren und in von parallelen Ebenen begrenzten Kanälen **44**, 81. — Über die Bewegung eines Gases in Kapillaren und in von parallelen Ebenen begrenzten Kanälen **45**, 1165.

Hopf, L., Der Verlauf kleiner Schwingungen auf einer Strömung reibender Flüssigkeit **44**, 1.

Hörig, H., Über die elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle eines Metalls. Versuche an Silber und Nickel **43**, 525. — Berichtigung **43**, 1116.

### I.

Ignatief, A., Interferometrische Wellenlängenmessungen im Ultrarot **43**, 1117.

Ignatowsky, W. v., Zur Theorie der Gitter **44**, 369.

## J.

Jaeger, W. u. H. v. Steinwehr, Das Quecksilberwiderstands-Thermometer als reproduzierbare, empirische Temperaturskala **43**, 1165. — Die Widerstandsänderung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° **45**, 1089.

Jaffé, G., Über den Einfluß der Diffusion auf die Leitfähigkeit ionisierter Gase in einem ebenen Kondensator **43**, 249. — Zur Theorie der Lichtabsorption in Metallen und Nichtleitern **45**, 1217.

Janicki, L. u. R. Seeliger, Über die Lichtemission von Metall-dämpfen **44**, 1151.

Jones, H. C. u. J. S. Guy, Eine quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren von Lösungen mittels des Radiomikrometers **43**, 555.

## K.

Kalähne, A., Über die Änderung der Schwingungszahl tönender Körper in Gasen **45**, 321. — Die Wellenbewegung um eine transversal schwingende Saite in unbegrenzter Flüssigkeit **45**, 657.

Kirschbaum, H. u. J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. III. Abhängigkeit von der Feldstärke **43**, 991. — IV. Linienarten, Verbreiterungen **43**, 1017.

Knudsen, M., Eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts sehr kleiner Gas- oder Dampfmengen **44**, 525.

Kobayashi-Iwao, Über den Einfluß der Dämpfung auf die Beugung elektrischer Wellen an einem dielektrischen Zylinder **43**, 861.

Koch, K. R., Über die Elastizität des Eises **45**, 237.

Koch, P. P. u. W. Friedrich, Über Methoden zur photographischen Spektralphotometrie der Röntgenstrahlen **45**, 399.

Koenigsberger, J., Über Messungen des Reflexionsvermögens und Bestimmung der optischen Konstanten **43**, 1205.

Kohlrausch, K. W. Fr., Über das Verhalten strömender Luft in nichtkapillaren Röhren **44**, 297.

Kohn, H., Über das Wesen der Emission der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe **44**, 749.

Kottler, Fr., Relativitätaprinzip und beschleunigte Bewegung **44**, 701. — Fallende Bezugssysteme vom Standpunkte des Relativitätsprinzips **45**, 481.

Kron, E., Über die Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre für das Ultraviolett **45**, 377.

Kröncke, H., Über die Messung der Intensität und Härte der Röntgenstrahlen **43**, 687.

Krüger, F. u. A. Lauth, Theorie der Hiebtöne **44**, 801.

Küpper, W., Einfluß von Röntgen-, ultravioletten, Becquerelstrahlen und des elektrischen Wechselfeldes auf die Schallgeschwindigkeit in Gasen **43**, 905. — Berichtigung zu meiner Abhandlung: Einfluß von Röntgen-, ultravioletten, Becquerelstrahlen und des elektrischen Wechselfeldes auf die Schallgeschwindigkeit in Gasen **45**, 176.

Künzer, R. u. J. Stark, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Schwefels, Chlora, Jods und Stickstoffs in den Kanalstrahlen **45**, 29.

## L.

Laue, M. v., Zur Theorie der optischen Abbildung **43**, 165. — Die

Freiheitsgrade von Strahlenbündeln **44**, 1197.

Lauth, A. u. F. Krüger, Theorie der Hiebtöne **44**, 801.

Lehmann, O., Plötzliche Gestaltänderung flüssiger Kristalle infolge Änderung der molekularen Richtkraft aus Anlaß polymorpher Umwandlung **44**, 112. — Die Saugkraft quellbarer myelinartiger flüssiger Kristalle **44**, 969.

Lenz, W., Berechnung der Eigenschwingungen einlagiger Spulen **43**, 749.

Lilienfeld, J. E., Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum **43**, 24.

Lindman, K. F., Über elektrische und optische Resonanz **45**, 580.

Loebe, W. W., Über die Intensitätsverteilung von Röntgenstrahlen, die von einer Graphit-antikathode ausgehen **44**, 1033.

Ludewig, P., Die elektrischen Bedingungen beim Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum **43**, 652.

Lübben, C., Dispersion wässriger Salzlösungen im Ultravioletten **44**, 977.

Lunelund, H., Intensitätsverhältnis lang- und kurzwelliger elektrischer Komponenten der Serienlinien des Wasserstoffs **45**, 517.

**M.**

Malinowsky, A. v., Untersuchungen über Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes **44**, 935.

Malmborg, I., Untersuchung der Stoßdämpfungsfähigkeit verschiedener Materialien bei wechselnder Belastung **44**, 337.

Mayer, Fr., Über sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen bei geringer Geschwindigkeit der Primärstrahlen und über deren Absorption **45**, 1.

Meissner, K. u. F. Paschen, Zur Kenntnis der Serien in den Spektren von Indium und Gallium **43**, 1223.

Merkel, E., Über die Wechselstromentladung geringer Stromstärke zwischen Metallelektroden **43**, 725.

Meyer, E. u. W. Gerlach, Über den photoelektrischen Effekt an ultramikroskopischen Metallteilen **45**, 177.

Milankovitch, M., Zur Theorie der Strahlenabsorption in der Atmosphäre **43**, 623 — Über die Verringerung der Wärmeabgabe durch die Marsatmosphäre **44**, 465.

Mozer, H. u. A. Coehn, Über die Berührungselektrizität von Gasen gegen leitende und nicht leitende Flüssigkeiten **43**, 1048.

Myssowsky, L. u. K. Nesturch, Stoßweise Spitzentladungen und die elektrische Methode der Zählung der  $\alpha$ -Teilchen **43**, 461.

**N.**

Nesturch, K. u. L. Myssowski, Stoßweise Spitzentladungen und die elektrische Methode der Zählung der  $\alpha$ -Teilchen **43**, 461.

Neumann, G., Die träge Masse schnell bewegter Elektronen **45**, 529.

Nordström, G., Die Fallgesetze und Planetenbewegungen in der Relativitätstheorie **43**, 1101.

**O.**

Oseen, C. W., Über die Möglichkeit ungedämpfter Schwingungen nach der Maxwell-Lorentzischen Theorie und über die Plancksche Strahlungstheorie **43**, 639.

**P.**

Paech, G., Über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle vom Gas **43**, 135.

**P**artzsch, A., Über den lichtelektrischen Strom in Gasen für Feldstärken und Drucke, bei denen keine Stoßionisation stattfindet 44, 556.

Paschen, F., Ultrarot-Monochromatfilter 43, 858. — Absorption und Resonanz monochromatischer Strahlung 45, 625.

Paschen, F. u. K. Meissner, Zur Kenntnis der Serien in den Spektren von Indium und Gallium 43, 1223.

Paulson, E., Konstante Differenzen in den Linienspektren 45, 419. — Gesetzmäßigkeiten im Bau des Lanthanspektrums 45, 1203.

Perucca, E., Über zirkularen Dicroismus des Amethysts 45, 463.

Peterson, J., Nochmals eine Bemerkung über den Ursprung subjektiver Kombinationstöne 43, 1111.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Fabrikmäßige Darstellung von Merkurosulfat für Normalelemente 44, 816.

Popow, S., Über eine Gesetzmäßigkeit in den Linienspektren 45, 147.

Pospielow, A., Zur lichtelektrischen Photometrie der Phosphoreszenzerscheinungen 45, 1039.

**Q.**

Quincke, G., Reichweite, Ablenkung und Interferenz gebrochener elektrischer Strahlen 43, 337. — Brechung, Reflexion und Interferenz elektrischer Strahlen 43, 393. — Elektrische Schaumwände der Materie 43, 411.

**R.**

Ramsauer, C., Über eine direkte magnetische Methode zur Bestimmung der lichtelektrischen Geschwindigkeitsverteilung 45, 961. — Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge 45, 1121.

Riede, A., Experimentelle Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit dünner Metallschichten 45, 881.

Röntgen, W. C., Pyro- und piezoelektrische Untersuchungen 45, 737.

Rohmann, H., Magnetisierung in schnell oszillierenden Feldern 44, 817.

Rosenthal, A., Aufbau der Gastheorie mit Hilfe der Quasigodenhypothese 43, 894.

Rother, Fr., Der Elektrizitätsübergang bei sehr kleinen Kontaktabständen und die Elektronenatmosphären der Metalle 44, 1238.

Rüchardt, E., Über den Wirkungsgrad bei der Phosphoreszenz-erregung durch Kanalstrahlen 45, 1063.

Rümelin, G., Über die Wieder-vereinigung von Gasionen 43, 821.

Rükop, H. u. J. Zenneck, Der Lichtbogengenerator mit Wechselstrombetrieb 44, 97.

**S.**

Schachenmeier, R., Über den Polarisationszustand des an einem metallischen Schirm gebeugten Lichtes 45, 1109.

Schaposhnikow, K., Die ponderomotorischen Drehwirkungen der Lichtwelle und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung 43, 473.

Schimank, H., Über das Verhalten des elektrischen Widerstandes von Metallen bei tiefen Temperaturen 45, 706.

Schmidt, F., Messungen der Temperaturänderung von Dielektrizi-

tätskonstanten 44, 329. — Über die aktinodielektrische Wirkung 44, 477.

Schöler, K., Über das Verhältnis  $k = c_p/c_s$  der spezifischen Wärmen von Gasen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen bei verschiedenen Drucken 45, 913.

Schottky, W., Über den Austritt von Elektronen aus Glühdrähten bei verzögerten Potentialen 44, 1011.

Schrödinger, E., Zur Dynamik elastisch gekoppelter Punktsysteme 44, 916.

Schulze, F. A., Die Übereinstimmung der als Phasenwechselstöre bezeichneten Klangercheinungen mit der Helmholtzschen Resonanztheorie 45, 283.

Schulze, G., Die elektrolytische Metallabscheidung in Ventilzellen 44, 1106.

Seeliger, R. u. L. Janicki, Über die Lichtemission von Metalldämpfen 44, 1151.

Siebel, K., Das thermoelektrische Verhalten einiger Metalle und Legierungen beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand 45, 839.

Sjöström, M., Untersuchungen über stehende Hertzsche Wellen in Luft. Ein Beitrag zur Frage nach der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen in Luft und an Drähten 45, 353.

Sirk, H., Ein Druckgefälle im Glimmstrom bei Einwirkung eines transversalen Magnetfeldes 44, 437.

Slepian, L., Die Induktion in den Dielektrika, die sich im magnetischen Feld bewegen 45, 861.

Smoluchowski, M. v., Bemerkung zu der Arbeit B. Baules: „Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen“ 45, 623.

Sommerfeld, A., Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien 44, 177.

Stark, J., Bemerkung zu einer Mitteilung der Herren E. Wagner und J. Kutschewski über „Feldkanalstrahlen“ 43, 47. — Ultraviolette Emissionsbanden des ein-, zwei- und dreiatomigen Sauerstoffmoleküls 43, 319. — Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt 43, 965.

Stark, J. u. H. Kirschbaum, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. III. Abhängigkeit von der Feldstärke 43, 991. — IV. Linienarten, Verbreiterungen 43, 1017.

Stark, J. u. R. Künzer, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Schwefels, Chlors, Jods und Stickstoffs in den Kanalstrahlen 45, 29.

Stark, J. u. G. Wendt, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. II. Längseffekt 43, 983.

Steinwehr, H. v. u. W. Jaeger, Das Quecksilberwiderstands-Thermometer als reproduzierbare, empirische Temperaturskala 43, 1165. — Die Widerstandsänderung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° 45, 1089.

Stern, O., Zur Theorie der Gasdissoziation 44, 497.

Streintz, Fr., Positiver und negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes nichtelektrolytischer Leiter 44, 545.

Svedberg, T., Über die Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüssigkeiten 44, 1121.

Szász, O., Mathematischer Beitrag zur Abhandlung des Herrn Lenz (Berechnung der Eigenschwingungen einlagiger Spulen) 43, 798.

## V.

Vehrigs, W. u. K. Baedeker, Die durch Deformation hervorgerufenen Thermokräfte und ihre Benutzung zur Messung der elastischen Hysteresis 44, 783.

Vogel, H., Über die Viskosität einiger Gase und ihre Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen 43, 1235.

Voigt, W., Über die Zeeman-Effekte bei mehrfachen Serienlinien, besonders auch bei dem O-Triplet  $\lambda = 3947$  43, 1137. — Über Zeeman-Triplets mit anormalen Rotationsrichtungen und über Medien mit negativem Faraday-Effekt 45, 457.

## W.

Wächter, Fr., Über die Bestimmung des elektrischen Elementarquantums auf mechanisch-thermischen Wege 44, 127.

Wagner, M. B., Zur Theorie der Zustandsgleichungen 45, 1169.

Weber, A. E., Über die Anwendung des rotierenden Sektors zur photographischen Photometrie 45, 801.

Weinstein, B., Zu Minkowskis Mechanik. Die Weltkonstante, die Systemmechanik 43, 929.

Wendt, G., Seriengesetze der Verbreiterung von Spektrallinien 45, 1257.

Wendt, G. u. J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. II. Längseffekt 43, 983.

Werner, H., Messung von Wellenlängennormalen im internationalen System für den roten Spektralbereich 44, 289.

Wiegrefe, A., Die Fresnelschen Reflexionsformeln und das Brechungsgesetz bei komplexem Einfall- und Brechungswinkel 44, 283. — Neue Lichtströmungen bei Totalreflexion. Beiträge zur Diskussion des Poyntingschen Satzes 45, 465.

Wien, W., Über die Frage, ob die Kanalstrahlen bei der Lichterregung Bewegungsenergie übertragen 43, 955.

Wietzel, G., Das thermoelektrische Verhalten der Metalle bei tiefen Temperaturen 43, 605.

## Z.

Zenneck, J., Die Entstehung der Schwingungen bei der Lichtbogenmethode 43, 481.

Zenneck, J. u. H. Rukop, Der Lichtbogengenerator mit Wechselstrombetrieb 44, 97.

er Ver-  
ien 45,  
Beob-  
kt des  
spektral-  
s, 983.  
Wellen-  
matio-  
n Spek-

ischen  
as Bre-  
im Ein-  
tel 44,  
ungen  
ge zur  
zischen

ob die  
Licht-  
über-

trische  
tiefen

ng der  
Licht-

, Der  
echsel-

Quecksilber.

Zweite Nebenserien.

1 em H-Druck.

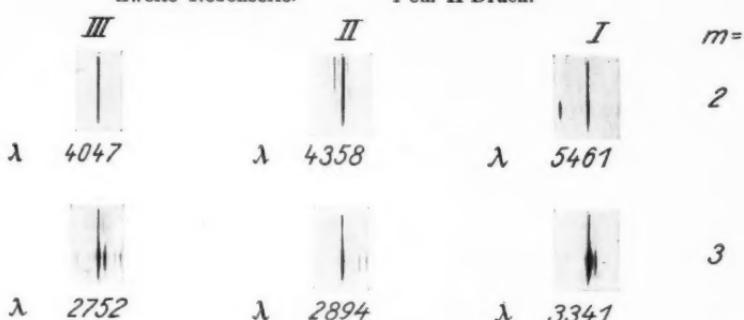


Fig. 1.

Erste und zweite Nebenserien.

6 em H-Druck.

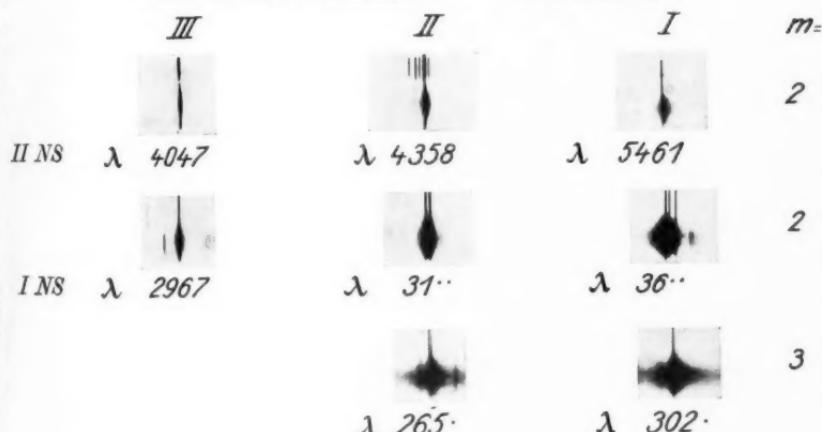


Fig. 2.

Natrium.

Hauptserie.

Zweite

Erste Nebenserien.

$m =$

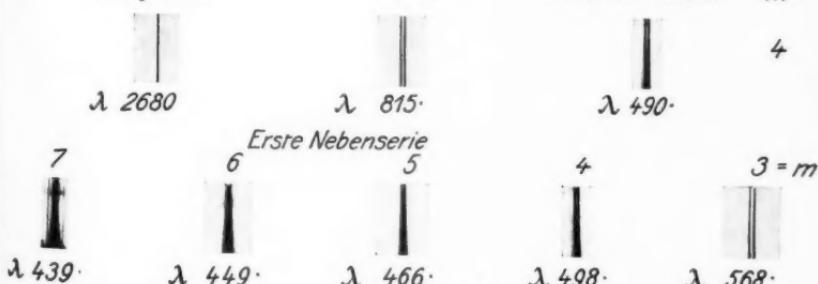
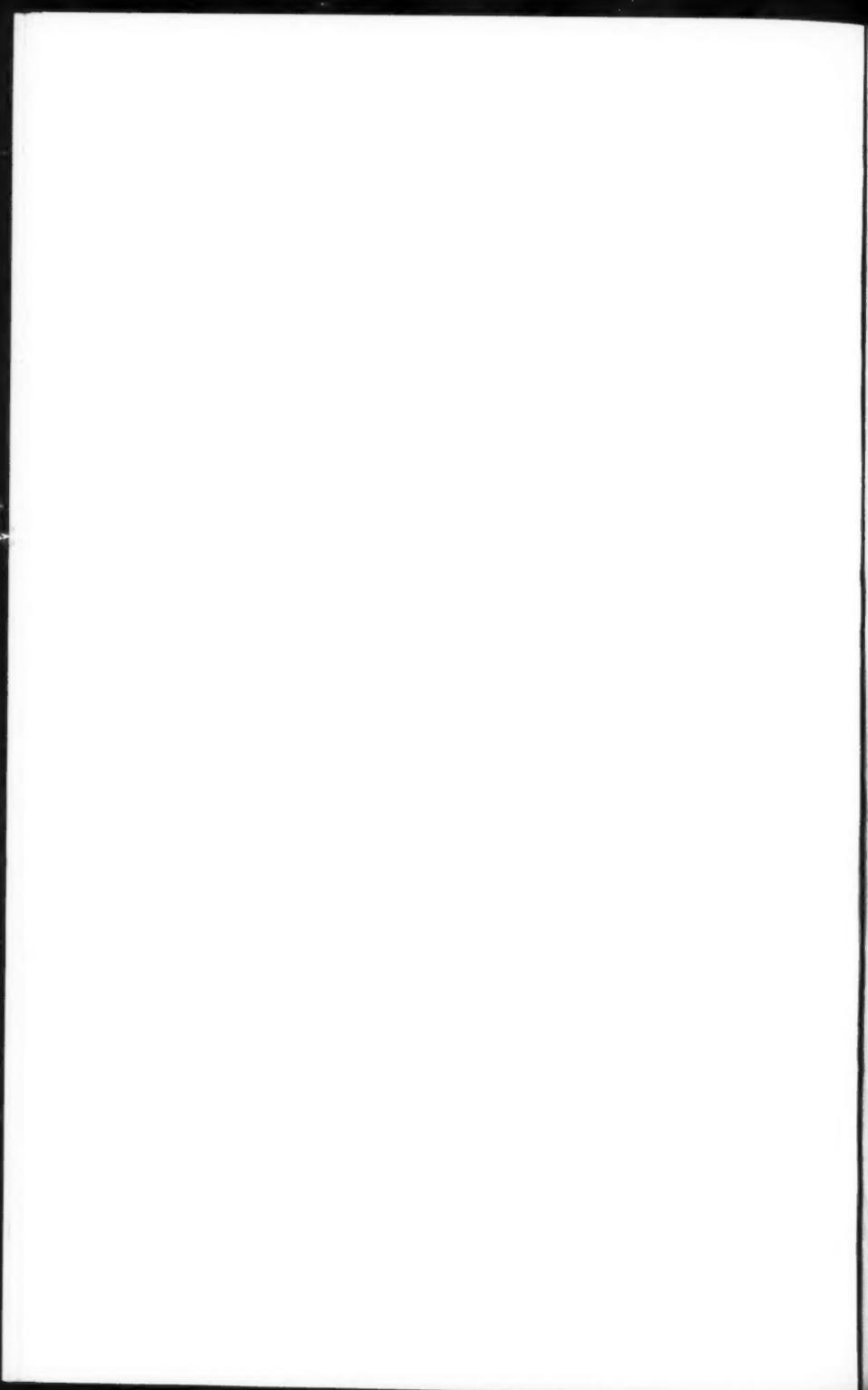
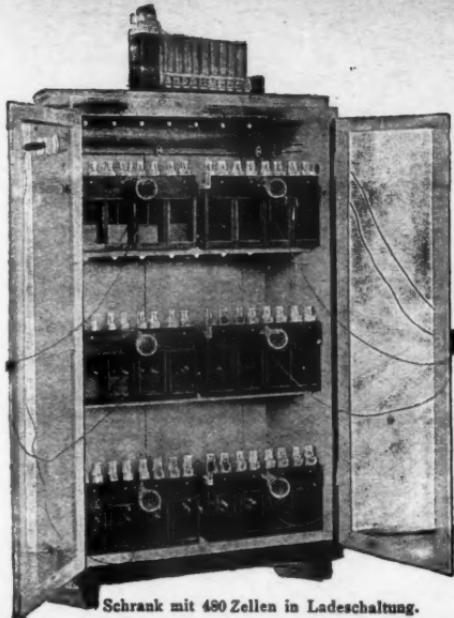


Fig. 3.





## Hochspannungs- Akkumulatoren

nach Prof. Zehnder  
(Ann. d. Phys. 49. p.  
9. 1893; 60. p. 47.  
1897).

Beste Isolation jeder  
einzelnen Zelle von  
Erde.

eichte Auswechsel-  
barkeit der Platten.  
Übersichtliche Anord-  
nung.

Billige Anschaffungs-  
kosten.

Geringer Raumbedarf.

Illustrierte Preisliste  
zu Diensten.

**FR. KLINGELFUSS & Co., Basel.**

Verlag von JOHANN AMBROSIUS BARTH in Leipzig

Soeben erschien:

## Dynamische und statistische Gesetzmäßigkeit

von

**Prof. Dr. Max Planck,**  
Geheimrat in Berlin-Grunewald.

Rede, gehalten bei der Feier zum Gedächtnis des  
Stifters der Berliner Friedrich-Wilhelm-Universität  
am 3. August 1914.

Preis 1 Mark.

Diese Rede, in den ersten Tagen der Kriegserklärung gehalten, hat  
viel patriotischen Schwung und bedeutenden wissenschaftlichen Inhalt.  
Sie dürfte historische Bedeutung erlangen.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

# Die mechanistischen Grundgesetze des Lebens

von

**Dr. Adolf Cohen-Kysper**  
in Hamburg

VIII, 373 Seiten. M. 7.—, geb. M. 8.—

Die chemo-physikalische Erklärung des Lebens war von falschen Voraussetzungen ausgegangen und mußte versagen. Der Vitalismus, als extreme Reaktion, konnte nicht befriedigen. Ein noch unbeschrittener Weg dagegen führte zum Ziele: Die Darstellung auf der Grundlage der Mechanik. Ein einziges Prinzip, das Prinzip des Ausgleichs, beherrscht danach das Leben im gesamten Umfang des Begriffs, die historische Entwicklung der Lebewesen, wie die Entwicklung des Individuums und seine körperliche und seelische Lebensbetätigung. Auf der Grundlage dieses Prinzips sind die Erscheinungen des Lebens in zureichender Weise in das allgemeine Naturgeschehen einzureihen.

# Radioaktivität und Kontinuität

von

**Sir Oliver Lodge**  
Präsident der Universität Birmingham

Zwei Vorträge:

**I. Die Entdeckung der Radioaktivität und deren Einfluß auf die Entwicklung der Physikalischen Wissenschaft.**

Bequerel-Gedächtnisrede,  
gehalten am 17. Oktober 1912 vor der Chemical Society.

**II. Kontinuität**

Eröffnungsrede,  
gehalten auf der Versammlung der British Association zu Birmingham

1913. IV, 217 Seiten. M. 5.—, geb. M. 6.—

Diese beiden Vorträge des großen englischen Physikers behandeln Fragen, die weit über den Kreis der Fachgenossen hinaus das lebhafteste Interesse für sich in Anspruch nehmen müssen. Im ersten Vortrag legt der Verfasser dar, wie die Entdeckung der Radioaktivität auf unser naturwissenschaftliches Denken bestimmend wirkt. Im zweiten Vortrag legt der Verfasser sein physikalisches Glaubensbekenntnis ab. Sicherlich werden die interessanten Ausführungen des Verfassers und seine vielseitigen Darlegungen Anhänger und Gegner in gleichem Maße fesseln und anregen.

## Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890

### Präzisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode

der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde,  
Juli 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1896.)

Normalwiderstände von 100000—0,00001 Ohm  
für genaue Widerstandsvergleichungen und  
für Strommessungen b. 10000 Amp. Rhoestaten,  
Wheatstonesche Brücken, Thomsensche Doppel-  
brücken für alle Meßbereiche mit Stöpsel- od.  
Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Aus-  
führung. — Kompensationsapparate für genaue  
Spannungsmessungen. — Kompensationsapparat  
zugleich Wheatstonesche Brücke. — Normalelemente,  
beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichs-  
anstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch  
als Präzisionswiderstände beglaubigt — Ver-  
kaufslager von Manganin-Draht und Blech  
von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— Illustrierte Preisliste. —



## R. Burger & Co., Berlin N. 4.

Chausseestrasse 8.

Telephon: Amt III 171.

Telegramm-Adr.: Vakuum-  
glas Berlin.

Goldene Medaille 1904 St. Louis  
Ehren-Diplom 1906 Mailand

### Spezialfabrik

für  
physikalische Glasapparate  
und Instrumente.

Schwimmer zur  
Bestimmung der Tempe-  
ratur flüssiger Luft.

Preisliste gratis und franko.



## Clemens Riefler, Nesselwang, München

### Präzisions-Reisszeuge

### Präzisions-Sekundenpendel-Uhren

### Nickelstahl-Kompensations-Pendel

Grand Prix: Paris 1900, St. Louis 1904,  
Lüttich 1905, Brüssel 1910, Turin 1911.

Die echten Rieflerinstrumente sind  
mit dem Namen Riefler gestempelt.



VERLAG von JOHANN AMBROSIUS BARTH in LEIPZIG



# Der Sturm bricht los

Reden u. Aufsätze aus den ersten Wochen  
des Weltkriegs 1914,  
von Pfarrer A. Mühlhausen

138 Seiten 1914 M. 2.50

VERLAG von JOHANN AMBROSIUS BARTH in LEIPZIG

## Kalender der Technischen Hochschulen Deutschlands, Österreichs und der Schweiz.

Herausgegeben mit amtlicher Unterstützung.

Siebente Ausgabe.

Studienjahr 1914/15.

1914. M. 2.—, gebunden M. 2.60.

# Ehrhardt & Metzger Nachf. (Inhaber: K. Friedrichs.)

— Darmstadt. —

Fabrik und Lager chemischer, elektrochemischer und physikalischer Apparate und Gerätschaften.

Komplette Einrichtungen chemischer und physikalischer Laboratorien. Mikroskopische Utensilien. Sterilisierungsapparate Brutschränke. Resistenzen Glas. Weber'sches Glas. Jenaer und Böhmisches Glaswaren.

**Spezialapparate für Elektrochemie und Physik.**

Mechanische Werkstätten. Tischlerei.

Chemikalien erster Firmen zu Originalpreisen.

Vielfache Auszeichnungen. — Export nach allen Weltteilen.



## Ein Griff die Zahl!

Bewährteste Interpolation u. Kolonnen-Einteilung. Einfachste Berechnung der kleinsten Winkel. Druck in 2 Farben.

Preis gebunden 3 Mark.

VERLAG VON LEOPOLD VOSS IN LEIPZIG

## Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen

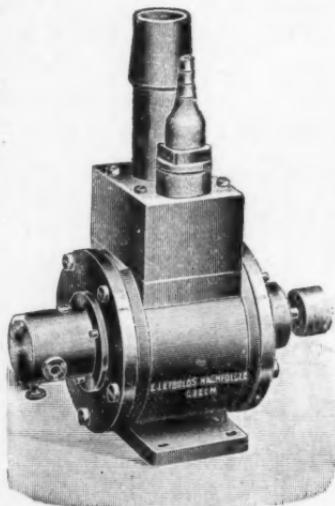
Ein Beitrag zur Theorie  
homogener Systeme von  
Prof. Dr. G. Tammann  
in Göttingen

VII, 184 S. mit 28 Abb. im Text. 1907. M. 9.—.

Zeitschrift für physikalische Chemie: Die hier zusammengefaßten Arbeiten beziehen sich auf die Frage, welche Änderungen ein Lösungsmittel durch den Umstand erfährt, daß ein beliebiger Stoff darin aufgelöst wird, und beantworten sie dahin, daß hierdurch das Lösungsmittel solche Eigenschaften erhält, als befände er sich unter einem höhern Druck.

# E. Leybold's Nachfolger

## Cöln a. Rh.



*Neu!*

## Molekular- Luftpumpe

nach

Dr. Gaede.

D. R. P. No. 239 213  
und Auslandspatente.

Die neue Pumpe erzielt ohne Quecksilber oder sonstige Sperrflüssigkeit und ohne Trockenmittel die höchsten bisher erreichten Verdünnungen; sie pumpt dabei fünfmal schneller als die rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede mit Porzellantrömmel D. R. P. No. 202 451.

———— Näherte Mitteilungen auf Verlangen. —————

### Warnung!

Wir machen darauf aufmerksam, daß wir allein zur Fabrikation und zum Vertrieb der nach den Gaedepatenten hergestellten Pumpen berechtigt sind und daß die Pumpen nur direkt von uns bezogen werden können.

Alleinige Inseratenannahme durch: Gelsdorf & Co., Berlin NW. 7.  
Mit einer Beilage von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

m

r  
el  
ot  
e